PHOTOCHEMIE STERISCH GEHINDERTER KETENE

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
WALTER SPALECK
aus Bocholt

Bochum 1981

PHOTOCHEMIE STERISCH GEHINDERTER KETENE

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
WALTER SPALECK
aus Bocholt

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Prof.Dr.W.Kirmse
Mitberichterstatter: Prof.Dr.W.R.Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 05.02.1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1977 bis August 1980 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für meine Mutter

und für Rita, Doris und Gabi

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
ALLGEMEINER TEIL		
1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	7
3.	Reaktionen und Ergebnisse	8
3.1	Photochemie von 2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 20	8
3.1.1.	Synthese des Ketens 20	8
3.1.2.	Bestrahlung des Ketens 20 in Pentan, Cyclopentan und Z-4-Methyl-2-penten	9
3.1.3.	Bestrahlung des Ketens 20 in CH_3OH, TFE und HOAc/NaOAc	10
3.1.4.	Elektrolysen der α-Cyclogeraniumsäure 18 in CH_3OH, TFE und HOAc/NaOAc	12
3.1.5	Diskussion	15
3.2.	Photochemie von 2,2,6-Trimethyl-1-carbonyl-cyclohexan 34	18
3.2.1.	Synthese des Ketens 34	18
3.2.2.	Bestrahlung des Ketens 34 in Pentan	19
3.2.3.	Bestrahlung des Ketens 34 in CH_3OH und CH_3OD	19
3.2.4.	Thermolyse und Photolyse des 2,2,6-Trimethyl-cyclohexanon-tosylhydrazons 38	20
3.2.5.	Diskussion	20
3.3.	Photochemie von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonyl-cyclohexan 44	22
3.3.1.	Synthese des Ketens 44	23
3.3.2.	Bestrahlung des Ketens 44 in Pentan	24
3.3.3.	Bestrahlung des Ketens 44 in CH_3OH, CH_3OD und TFE	25
3.3.4.	Unabhängige Generierung des 2,2,6,6-Tetramethyl-cyclohexylkations 46	27

Seite

3.3.5. Photolysen von 1,2,2-Trimethyl-6-methylen-cyclohexan-1-carbaldehyd 51 und 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52 in Methanol 29
3.3.5.1. Synthese der Aldehyde 51 und 52 31
3.3.5.2. Vergleichende Photolysen der Aldehyde 51 und 52 und des Ketens 44 in CH_3OH 32
3.3.6. Diskussion 35
3.4. Photochemie von 1,3,3-Trimethyl-2-carbonyl-bicyclo[2.2.1.]heptan 79 40
3.4.1. Synthese des Ketens 79 41
3.4.2. Bestrahlung des Ketens 79 in Pentan 42
3.4.3. Bestrahlung des Ketens 79 in CH_3OH und CH_3OD 43
3.4.4. Bestrahlung von Fenchontosylhydrazon 89 in CH_3OH/CH_3ONa 46
3.4.5. Synthese und Photolyse von 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd 84 47
3.4.5.1. Synthese des Aldehyds 84 47
3.4.5.2. Bestrahlung des Aldehyds 84 in Methanol 48
3.4.6. Diskussion 48

4. Zusammenfassung 53

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Geräte, Betriebsbedingungen, Auswertung von Chromatogrammen und Spektren 55
5.1 Gaschromatographie (GC) 55
5.1.1. Analytische Gaschromatographie 55
5.1.2. Präparative Gaschromatographie 56
5.2. Destillation 57
5.3. Infrarotspektroskopie (IR) 57
5.4. ^1H-Kernresonanzspektroskopie (NMR) 57

		Seite
5.5.	Massenspektrometrie (MS)	58
5.6.	Schmelzpunktbestimmung (Schmp.)	58
5.7.	Elementaranalysen	58
5.8.	Photolysen	58
5.9.	Elektrolysen	59
6.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.	60
6.1.	2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 20	60
6.1.1.	(Z- u. E-)Geraniumsäure 17	60
6.1.2.	α -Cyclogeraniumsäure 18	60
6.1.3.	α -Cyclogeraniumsäurechlorid 19	61
6.1.4.	2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 20	62
6.2.	Photolysen des Ketens 20 und Referenzversuche	62
6.2.1.	Bestrahlung des Ketens 20 in aprotischen Lösungsmitteln	62
6.2.2.	Bestrahlung des Ketens 20 in Methanol	64
6.2.3.	Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 20 mit Methanol	71
6.2.4.	α -Cyclogeraniumsäuremethylester 29	71
6.2.5.	Bestrahlung des Ketens 20 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)	72
6.2.6.	Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 20 mit 2,2,2-Trifluorethanol	74
6.2.7.	Bestrahlung des Ketens 20 in Essigsäure/Natriumacetat	74
6.2.8.	Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 20 mit Essigsäure/Natriumacetat	77
6.2.9.	Elektrolyse der α -Cyclogeraniumsäure 18 in Methanol	77
6.2.10.	Elektrolyse der α -Cyclogeraniumsäure 18 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)	79
6.2.11.	Elektrolyse der α -Cyclogeraniumsäure 18 in Essigsäure/Natriumacetat	83

		Seite
7.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.	84
7.1.	2,2,6-Trimethyl-1-carbonylcyclohexan 34	84
7.1.1.	2,2,6-Trimethylcyclohexan-1-carbonsäure 32	84
7.1.2.	2,2,6-Trimethylcyclohexan-1-carbonsäure-chlorid 33	85
7.1.3.	2,2,6-Trimethyl-1-carbonylcyclohexan 34	86
7.2.	Photolysen des Ketens 34	87
7.2.1.	Bestrahlung des Ketens 34 in Pentan	87
7.2.2.	Bestrahlung des Ketens 34 in Methanol	88
7.2.3.	Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 34 mit Methanol	89
7.2.4.	Bestrahlung des Ketens 34 in CH_3OD	89
7.3.	2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazon 38: Synthese und Umsetzungen	90
7.3.1.	2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazon 38	90
7.3.2.	Thermolyse von 38 in Diglyme/CH_3ONa	91
7.3.3.	Bestrahlung von 38 in Methanol/CH_3ONa	92
8.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.	94
8.1	2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonylcyclohexan 44	94
8.1.1.	β-Cyclocitral 40	94
8.1.2.	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbaldehyd 41	94
8.1.3.	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäure 42	98
8.1.4.	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäure-chlorid 43	99
8.1.5.	2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonylcyclohexan 44	100
8.2.	Photolysen des Ketens 44 und Kontrollversuche	101
8.2.1.	Bestrahlung des Ketens 44 in Pentan	101
8.2.2.	Bestrahlung des Ketens 44 in Methanol	102
8.2.3.	Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit Methanol	112
8.2.4.	Bestrahlung des Ketens 44 in CH_3OD	112

Seite

8.2.5. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit CH_3OD 114
8.2.6. Bestrahlung des Ketens 44 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) 114
8.2.7. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) 116
8.3. Versuche zum 2,2,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexylkation 46 116
8.3.1. Dehydratisierung von 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol 60 116
8.3.1.1. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon 59 116
8.3.1.2. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol 60 117
8.3.1.3. Dehydratisierung von 60 117
8.3.2. Versuche zur Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanontosylhydrazon 61 118
8.3.3. Versuch zur Darstellung des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanonhydrazon 62 120
8.4. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51 und 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52: Synthesen und Photolysen 120
8.4.1. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51 120
8.4.1.1. 2,2-Dimethyl-4,6-dioxocyclohexan-1-carbonsäureethylester 63 120
8.4.1.2. 4-Chloro-6,6-dimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-carbonsäureethylester 64 121
8.4.1.3. 2,2-Dimethyl-6-oxo-1-cyclohexancarbonsäureethylester 65 122
8.4.1.4. 1,2,2-Trimethyl-6-oxo-1-cyclohexancarbonsäureethylester 66 122
8.4.1.5. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbonsäureethylester 67 123
8.4.1.6. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-methanol 68 124

Seite

8.4.1.7. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51 125
8.4.2. 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52 126
8.4.3. Vergleichende Bestrahlungen von 44, 51 und 52 in Methanol 127
8.5. Vergleichssubstanzen 128
8.5.1. 1,5,5-Trimethylbicyclo[4.1.0]heptan 53 128
8.5.2. 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54 129
8.5.2.1. 1,2,2,6-Tetramethylcyclohexanol 129
8.5.2.2. 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54 130
8.5.2.3. 1,1,3-Trimethyl-2-methylencyclohexan 96 131
8.5.3. 1-Methoxy-1,2,3,3-tetramethylcyclohexan 57 132

9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4. 138
9.1. Versuche zur Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-carbonylcyclobutan 71 138
9.1.1. 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1-carbonsäurechlorid 70 138
9.1.2. Versuch zur Darstellung von 71 139
9.2. Versuche zur Darstellung von 3,3-Dimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1]heptan 74 140
9.2.1. 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-carbonsäurechlorid 73 140
9.2.2. Versuche zur Darstellung von 74 141
9.3. 1,3,3-Trimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1]heptan 79 142
9.3.1. 2-Ethoxymethyl-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol 75 142
9.3.2. 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbaldehyd 76 144
9.3.3. 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure 77 144
9.3.4. 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäurechlorid 78 146

Seite

9.3.5. 1,3,3-Trimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1]heptan 79 147
9.4. Photolysen des Ketens 79 und Kontrollversuche 148
9.4.1. Bestrahlung des Ketens 79 in Pentan 148
9.4.2. Bestrahlung des Ketens 79 in Methanol 149
9.4.3. Kontrollversuch: Bestrahlung der Ester 87 und 88 in Methanol 155
9.4.4. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 79 mit Methanol 155
9.4.5. Bestrahlung des Ketens 79 in CH_3OD 156
9.5. Bestrahlung von Fenchontosylhydrazon 89 in CH_3OH/CH_3ONa 157
9.6. Synthese und Photolysen von 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd 84 158
9.6.1. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd 84 158
9.6.1.1. Ketopinsäuremethylester 91 158
9.6.1.2. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester 92 158
9.6.1.3. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-1-methanol 93 159
9.6.1.4. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd 84 160
9.6.2. Bestrahlung von 84 in Methanol 161
9.6.3. Bestrahlung von 84 in Pentan 161

10. Literaturverzeichnis 163

"There's no use trying," she said: "one ca'n't believe impossible things."
"I dare say you haven't had much practice," said the Queen.

Lewis Carroll

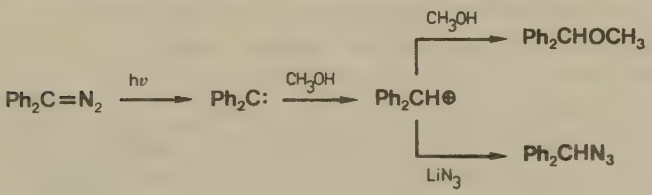
"One man's errors are another man's data."

Berman's Corollary
to Roberts' Axiom[94])

1. Einleitung

Generiert man Carbene in Alkoholen, z.B. in Methanol, so werden in vielen Fällen Ether als Reaktionsprodukte gefunden[1,2].
Bei einigen Beispielen war das Versuchsergebnis am besten durch einen Mechanismus zu erklären, bei dem zunächst das Carben zu einem Carbeniumion protoniert wird, welches dann mit dem Nucleophil zum Endprodukt abreagiert.
So fand Kirmse[3] bei der Photolyse von Diphenyldiazomethan in methanolischer Lithiumazidlösung, daß Benzhydrylmethylether und Benzhydrylazid im gleichen Mengenverhältnis gebildet wurden wie bei der Solvolyse von Benzhydrylchlorid.

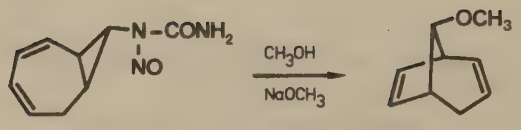
Schema 1



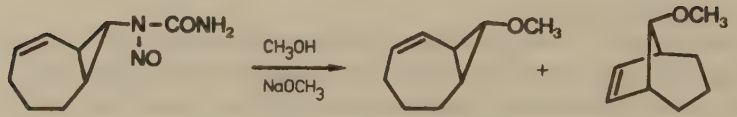
Da gleichzeitig das Diazoniumion als Zwischenstufe ausgeschlossen werden konnte (gleiche Quantenausbeuten der Photolyse in Methanol und aprotischen Lösungsmitteln) und die Photooxidation des Diphenyldiazomethans nur durch Methanol, aber nicht durch aprotische Nucleophile unterdrückt wurde, lag der Schluß auf die kationische Zwischenstufe (Diphenylcarbeniumion) nahe.

Eine Gruppe von weiteren Beispielen[4,5,6,7] bilden einige bicyclische Systeme, bei denen das fragliche Carben durch Carben-Carben-Umlagerung[8] aus einem Carben anderen Gerüsts entsteht.
Besonders instruktiv waren die Ergebnisse bei der alkalischen Spaltung der N-Nitrosoharnstoffe 1 und 2 in Methanol[4,5] (Schema 2): Zersetzung von 1 mit starker Base (0,5 m $NaOCH_3$) führte zu Ether 3[4], die analoge Reaktion bei 2 (0,4 m $NaOCH_3$) zu den Ethern 4 und 5 im Verhältnis 1:3[5].

Schema 2



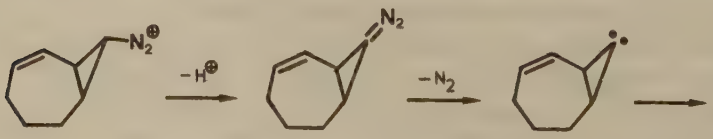
1 3



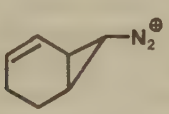
2 4 5

Die Desaminierung mit schwacher Base ($NaHCO_3$) führte dagegen bei 1 zu sechs Ethern verschiedener Gerüste, während 3 oder auch ein anderes Produkt des [3.2.1]-Gerüsts nicht gefunden wurde.
Bei 2 fand man unter diesen Bedingungen neben einer Spur von 4 nur Ringöffnungsprodukte, aber kein 5 .
Die Produkte im schwach basischen Milieu werden erklärt durch Zerfall des aus 1 bzw. 2 gebildeten Diazoniumions zu einem Carbeniumion, während bei Anwesenheit von starker Base das jeweilige Diazoniumion zur Diazoverbindung deprotoniert wird, die unter N_2 - Abspaltung zum entsprechenden Carben zerfällt. Dieses begeht eine schnelle 1,3 - C - Verschiebung in das [3.2.1]-Gerüst. Das so gebildete Carben wird zum Homoallylcarbeniumion protoniert, womit die stereospezifische Bildung der anti-Ether 3 und 5 verständlich ist. (Die entsprechenden syn-Isomeren wurden ja nicht gefunden.)
Diesen Mechanismus zeigt für 2 (bei 1 analoger Verlauf) das Schema 3:

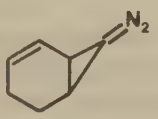
Schema 3



Die Möglichkeit einer Gerüstumlagerung schon auf der Stufe der Diazoverbindung konnte auf Grund von entsprechenden Versuchen ausgeschlossen werden.
Ähnliche Ergebnisse fand man im Bicyclo[4.1.0]hept-2-en - System[6,7] bei Generierung des Diazoniumions 6 bzw. der Diazoverbindung 7 in saurem, neutralem, schwach sowie stark alkalischem Medium.



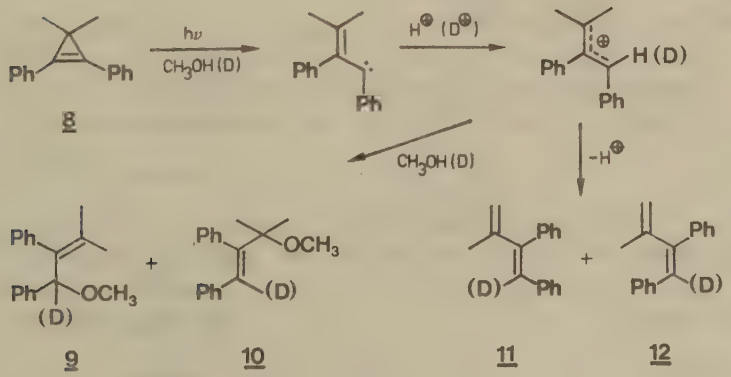
6



7

Weitere überzeugende Hinweise auf Protonierung von Carbenen wurden bei der Bestrahlung von substituierten Cyclopropenen in Methanol erhalten[9,10]. Daß bei der Bestrahlung solcher Cyclopropene in Lösung unter Ringöffnung Vinylcarbene entstehen, ist an vielen Beispielen demonstriert[11].

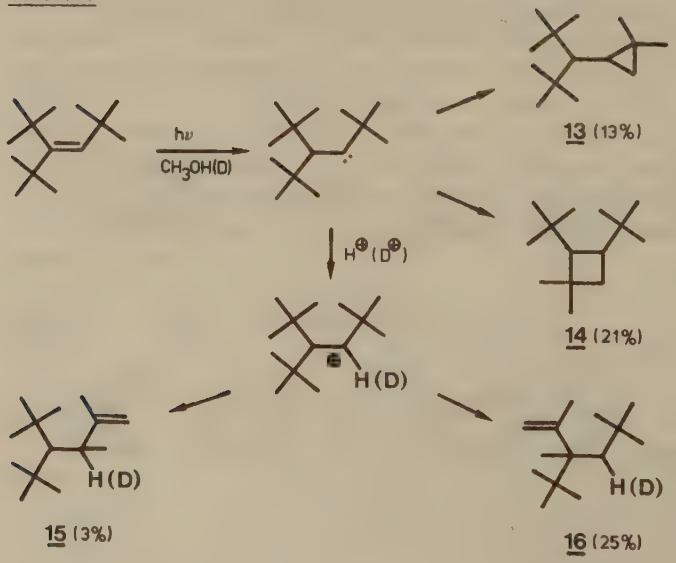
Schema 4



Bei der Bestrahlung des Cyclopropens 8 (Schema 4) in CH_3OH/Pyridin (9:1) fand man als Produkte 38 % 9, 21 % 10, 25 % 11 und 17 % 12. Belichtung in CH_3OD führte zum Einbau von Deuterium in diese Produkte.
Das Ergebnis wird überzeugend gedeutet durch Protonierung des primär gebildeten Vinylcarbens zum Allylkation, das durch Substitution oder Deprotonierung die Produkte liefert[9].
Analoge Produkte fand man bei der Photolyse von 3-Allyl-1,2-diphenyl-cyclopropen in Methanol[10], während die Bestrahlung[12] von 2,3,3-Trimethyl-1-phenylcyclopropen nur Ether lieferte, die als direkte Abfangprodukte der primär gebildeten Vinylcarbene zu interpretieren sind.

Hinweise auf eine Carbenprotonierung bei einem einfachen Alkylcarben fanden Tise und Kropp[13] bei der Bestrahlung von Tri-t-butylethen in Methanol (Schema 5).
Hierbei entstanden neben den Carbenprodukten 13 und 14 die Olefine 15 und 16, für die ein durch Carbenprotonierung entstandenes Carbeniumion als Vorstufe postuliert wird, da bei Belichtung in CH_3OD D - Einbau erfolgte.

Schema 5



Soweit einige Beispiele[14] von Carbenen, bei deren Generierung in protischen Medien Produkte auftreten, die am besten durch Carbenprotonierung erklärt werden können. Die Struktur dieser Carbene, die Generierungsmethode und das Reaktionsmedium waren z.T. sehr unterschiedlich.
Die Frage, welche Voraussetzungen vorliegen müssen, damit ein Carben protoniert wird, ist angesichts des oben skizzierten experimentellen Materials noch nicht zu beantworten, weitere Untersuchungen erscheinen daher sehr wünschenswert.

Bei einer gezielten Untersuchung zur Protonierung von Carbenen sind mehrere Punkte zu beachten :

a) Das Molekülgerüst des zu untersuchenden Carbens muß so beschaffen sein, daß Carben- und Carbeniumionen - Produkte unterschieden werden können. Carbeniumionen sind umlagerungsfreudiger als Carbene und gehen im Gegensatz zu letzteren leicht Alkylverschiebungen ein. Typisch für Carbene sind dagegen Insertions- und Cycloadditionsreaktionen. Ein weiterer Unterschied besteht in der größeren Fähigkeit des Carbeniumions zur Delokalisation (z.B. Allylmesomerie) mit den entsprechenden Konsequenzen[1,15].

b) Die Protonierung eines Carbens ist eine intermolekulare Reaktion; daher sollte das zu untersuchende Carben möglichst keine besonders günstige Möglichkeit der intramolekularen Reaktion haben.

c) Da das Carben in einem protonierenden Medium generiert wird, muß der eingesetzte Carbenvorläufer in diesem Medium auch beständig sein. Nur das Carben darf als primär gebildete Zwischenstufe entstehen, und Carbenprotonierung muß der einzig mögliche Weg zu Carbeniumionen sein.

Die Erfüllung der letzteren Voraussetzung ist problematisch bei allen Carbenvorläufern, die das Carben über eine Diazoverbindung bilden, also Diazoverbindungen selbst, Tosylhydrazone, N-Nitroso-N-Alkylharnstoffe usw.[1].

Hier muß nämlich stets die Möglichkeit diskutiert werden, daß die Diazoverbindung selbst durch Protonierung über das Diazoniumion in das fragliche Carbeniumion übergeht[1,15,16].

Der Ansatz, der in dieser Arbeit gewählt wurde, um den Punkten a), b) und c) zu genügen, besteht in der Photolyse sterisch gehinderter Ketene in protischen Lösungsmitteln.
Daß die Bestrahlung eines Ketens $R_2C=C=O$ zum entsprechenden Carben $R_2C:$ führt, ist aus Photolysen des unsubstituierten Grundkörpers in der Gasphase wohlbekannt[17] und auch für kompliziertere Gerüste und in Lösung demonstriert[18,19].
Die meisten (einfachen) Ketene dimerisieren schnell und reagieren ebenfalls sehr rasch mit Nucleophilen zu den entsprechenden Additionsprodukten, d.h. zum Beispiel mit Alkoholen zu den Estern[20,21].
Es ist aber bekannt, daß die Dimerisierungsneigung durch sterisch anspruchsvolle Substitution wirksam unterdrückt wird[20].
In der Literatur gibt es ferner Hinweise, daß bestimmte sterisch gehinderte Ketene eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Nucleophilen aufweisen[22,23]. Eines dieser letzteren Ketene[23] wurde deshalb als Ausgangspunkt der nachfolgend geschilderten Untersuchungen gewählt.

2. Aufgabenstellung

Es sollten Ketene synthetisiert werden, die folgende Eigenschaften besitzen :

A) Eine so große Beständigkeit gegenüber Nucleophilen, daß in protischen Lösungsmitteln, z.B. Methanol, eine Generierung des Carbens aus dem Keten durch Bestrahlung möglich ist.

B) ein Molekülgerüst, bei dem sich Carbene und Carbeniumionen in ihren Folgereaktionen unterscheiden (vgl. hierzu die Einleitung).

Diese Ketene sollten in aprotischen (Pentan u.ä.) und protischen Lösungsmitteln (Methanol u.ä.) bestrahlt und die jeweiligen Produkte festgestellt werden. Zum Vergleich sollten die bei der eventuellen Carbenprotonierung entstehenden Carbeniumionen in den betreffenden protischen Lösungsmitteln unabhängig generiert und die Produkte analysiert werden.

Aus diesen Untersuchungen wurden neue Erkenntnisse erwartet sowohl über die Protonierung von Carbenen als auch ganz allgemein über die Photochemie von Ketenen in Lösung, beides Gebiete, auf denen bis jetzt nur wenige experimentelle Daten[3-7),9-13),18,19)] vorliegen.

3. Reaktionen und Ergebnisse

Die apparativen Details der nachfolgend geschilderten Bestrahlungen und Elektrolysen sind unter 5.8. und 5.9. allgemein beschrieben und werden daher in den einzelnen Abschnitten jeweils nicht nochmals ausgeführt. Abweichende Verfahrensweisen sind dagegen angegeben und werden in den zugehörigen Abschnitten des Experimentellen Teils ausführlich erläutert.
Im Experimentellen Teil finden sich auch ausführliche Tabellen über die Entwicklungen der Produktverteilungen mit der Zeit bei den Photolysen und Elektrolysen. Diese Tabellen sind im folgenden entweder verbal zusammengefaßt oder nur in aussagekräftigen Auszügen wiedergegeben.

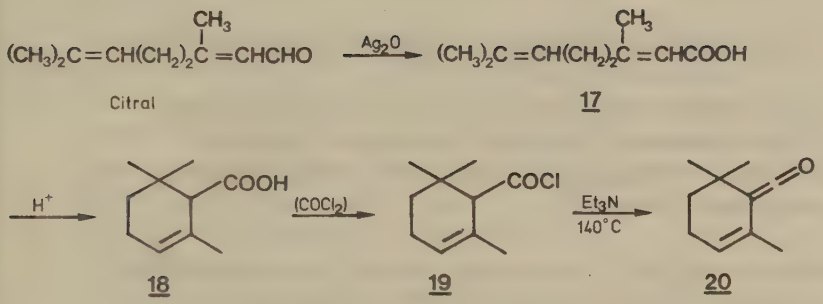
3.1. Photochemie von 2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 20

Das Keten 20 stand am Anfang der Untersuchungen, weil seine Synthese in der Literatur[23)] beschrieben ist und dort auch auf seine auffallende Beständigkeit in etherischer NH_3-Lösung hingewiesen wird; dies ließ auf eine ähnliche Beständigkeit in Methanol hoffen.
Sein Molekülgerüst genügt den in der Einleitung skizzierten Voraussetzungen : Eine Protonierung des aus der Photolyse zu erwartenden Carbens führt zu einem Allylkation, das in alkoholischer Lösung zu zwei isomeren Ethern substituiert werden sollte, während direkte Reaktion des Carbens mit dem Alkohol nur einen Ether liefern würde (vgl. Schema 8, 3.1.5.) .

3.1.1. Synthese des Ketens 20

Die Darstellung von 20 erfolgte nach den Vorschriften in der Literatur[23,24)] und ist in Schema 6 wiedergegeben.
Man oxidierte eine Mischung von Z- und E-Citral mit Ag_2O zu Z- und E-Geraniumsäure 17; diese wurde mit $HCOOH/H_2SO_4$ zur α-Cyclogeraniumsäure 18 zyklisiert[24)]. Kleine Anteile des β-Isomeren der Säure im Zyklisierungsprodukt entfernte man durch Umkristallisieren.

Schema 6



Die gereinigte Säure 18 wurde mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid 19 überführt. HCl-Abspaltung aus 19 mit Triethylamin bei 140°C lieferte das Keten 20[23], das zur weiteren Verwendung (3.1.2. , 3.1.3.) gaschromatographisch abgetrennt wurde.
Alle Substanzen wurden durch IR- und NMR-Spektren und Vergleich mit Literaturdaten identifiziert.

3.1.2. Bestrahlung des Ketens 20 in Pentan, Cyclopentan und Z-4-Methyl-2-penten

Eine 0,045 m - Lösung von 20 in Pentan wurde bis zur vollständigen Umsetzung des Ketens bestrahlt (12') und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.
Es entstand ein kompliziertes Spektrum von 16 Produkten (siehe 6.2.1.), bei denen es sich wegen ihrer sehr hohen Retentionszeit im GC nicht um Alkane oder Alkene des Kohlenstoffgerüsts von 20 handeln konnte. Analoge Photolyse in Cyclopentan lieferte das gleiche Produktspektrum, woraus folgt, daß es sich nicht um Insertionsprodukte des Carbens in das Lösungsmittel handelte.
Ein Versuch, das Carben durch eine analoge Bestrahlung von 20 in Z-4-Methyl-2-penten abzufangen, gelang nicht. Es wurde wiederum das o.a. Produktspektrum erhalten.

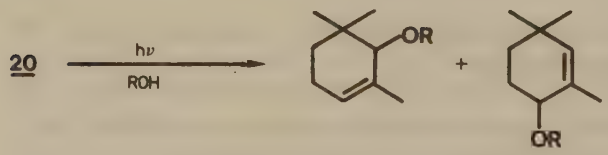
Da diese Produkte bei der Bestrahlung in protischen Lösungsmitteln (3.1.3.) nicht auftraten, wurde wegen des zu erwartenden hohen experimentellen Aufwands auf ihre Aufklärung verzichtet.

3.1.3. Bestrahlung des Ketens 20 in CH_3OH, TFE und HOAc/NaOAc

Durch Vorversuche wurde geklärt, daß das Keten 20 in Methanol, 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) und einer 0,9 m - Lösung von Natriumacetat in Eisessig genügend beständig ist, um Photolysen durchführen zu können.

Man bestrahlte 0,02 m - Lösungen des Ketens 20 in den obigen drei Lösungsmitteln und verfolgte den Verlauf der Photolysen durch analytische GC.
Nach 6,5' (CH_3OH) bzw. 8' (TFE, HOAc/NaOAc) war vollständiger Umsatz erreicht. Zur Überprüfung der Photostabilität der Produkte bestrahlte man die Lösungen nach 100 % Umsatz weiter und führte Bestrahlungen der isolierten Photoprodukte durch.
Man fand folgende Ergebnisse (vgl. auch Tabelle 2 in 3.1.5.) :

Schema 7



a)	R = CH_3	23	24
b)	R = CH_2CF_3	25	26
c)	R = $COCH_3$	27	28

a) In Methanol :
Es wurden die Ether 23 und 24 im Verhältnis von 1,4 : 1 und in einer Absolutausbeute von 62 % gebildet.

Bei 100 % Umsatz von 20 traten nur Spuren von anderen Produkten auf (3 %). Das Verhältnis 23 : 24 änderte sich erst bei längerer Oberstrahlung (> 15'); 23 war weniger photostabil als 24 .

b) In TFE :

Man fand bei fast vollständiger Umsetzung von 20 die Ether 25 und 26 im Verhältnis 1 : 1,3 und in einer Absolutausbeute von 50 % . Als Nebenprodukt (5 % relativ) entstand der aus der Reaktion von 20 mit TFE zu erwartende Ester (30).

Eine signifikante Änderung des Verhältnisses 25 : 26 ergab sich erst bei mehrminütiger Oberstrahlung (>10'). Es war dann eine Photoisomerisierung 25⇌26 zu beobachten.

c) In HOAc/NaOAc :

An neutralen Produkten entstanden die Acetate 27 und 28[25] im Verhältnis von ca. 4 : 1 und einer Absolutausbeute von 18 %. Ein Nebenprodukt (6,1 % relativ) wurde nicht identifiziert.

Wegen der notwendigen Aufarbeitung durch wäßrige Extraktion war die Abnahme von 20 nicht direkt zu beobachten, sondern nur über die Absolutausbeuten an 27 und 28. Das Verhältnis 27 : 28 änderte sich im Laufe der Bestrahlung : 3' : 4,6 : 1 ; 8' : 4,0 : 1 (100 % Umsatz); 15' : 3,1 : 1 .

Aus der alkalischen Phase der Aufarbeitung extrahierte man drei acide Produkte, von denen eines als das Additionsprodukt von Wasser an 20, α-Cyclogeraniumsäure 18 , identifiziert wurde (26,1 % relativ, 6,9 % absolut).

Die Identifizierung von 23 - 28 erfolgte durch präparative Abtrennung und Spektren oder Vergleich der GC - Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Um die genannten Sekundär - Photoreaktionen zu vermeiden, wurde eine Bestrahlung durch Pyrexglas versucht. Hierbei kam es aber nicht zur erwünschten Zersetzung von 20, sondern nur zur Addition des Lösungsmittels.

Zur Kontrolle wurde ferner 20 mit den drei Lösungsmitteln im Dunkeln umgesetzt :

Die Produkte 23 - 28 wurden dann nicht gebildet.

3.1.4. Elektrolysen der α - Cyclogeraniumsäure 18 in CH_3OH, TFE und HOAc/NaOAc

Als Methode zur unabhängigen Generierung des aus der Protonierung des Carbens 21 entstehenden Allylkations 22 (vgl. Schema 8 in 3.1.5.) wurde die anodische Decarboxylierung der α - Cyclogeraniumsäure 18 in den fraglichen Lösungsmitteln gewählt.
Ein Grund für diese Wahl war die leichte Verfügbarkeit von 18 aus dem Synthesegang des Ketens 20 ; ferner haben Utley und Yates[26] an vergleichbaren Cyclohex-2-en-1-carbonsäuren gezeigt, daß bei Wahl der richtigen Bedingungen (insbesondere einer niedrigen Konzentration, 0,4 m und darunter) die Elektrolyse in Methanol zu 100 % Carbeniumionbildung führt und nicht teilweise auf der Stufe des Radikals (Bildung von Kolbe-Dimeren u.a.) stehenbleibt. Ähnliche Verhältnisse waren nach Literaturangaben zumindest auch in HOAc/NaOAc zu erwarten[27].

Man elektrolysierte bei konstanter Stromstärke (0,4 A) 0,12 m - Lösungen von α - Cyclogeraniumsäure 18 in Methanol, TFE und einer 0,9 m - Lösung von Natriumacetat in Eisessig, jeweils unter Zusatz von 4 Vol% Triethylamin.
Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Entnahme und Analyse von Proben verfolgt und die Elektrolyse bei 60 bzw. 94 % Umsatz abgebrochen.

Tabelle 1

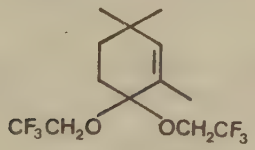
Elektrolyse in	Produktverhältnis	Umsatz	Absolutausbeute
CH_3OH	23:24 wie 1:2	94 %	74 %
TFE	25:26 wie 1:6,5	60 %	50 %
HOAc/NaOAc	27:28 wie 1:2,6	61 %	63 %

Als Produkte entstanden die aus den Photolysen des Ketens 20 (3.1.3.) erhaltenen Ether bzw. Acetate 23 - 28, allerdings in anderen Verhältnissen; diese sind neben weiteren Daten der Tabelle 1 zu entnehmen (die Absolutausbeuten sind bezogen auf umgesetzte Säure 18) .

In Methanol und Essigsäure/Natriumacetat waren die Ether 23 und 24 bzw. die Acetate 27 und 28 die einzigen gaschromatographisch nachweisbaren Produkte.
In TFE entstanden neben 25 und 26 noch das Ketal 1,3,3-Trimethyl-6,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclohexen (31, relativ : 8,5 %) und zahlreiche hochsiedende Nebenprodukte (relativ : 10 %), die nicht weiter untersucht wurden.

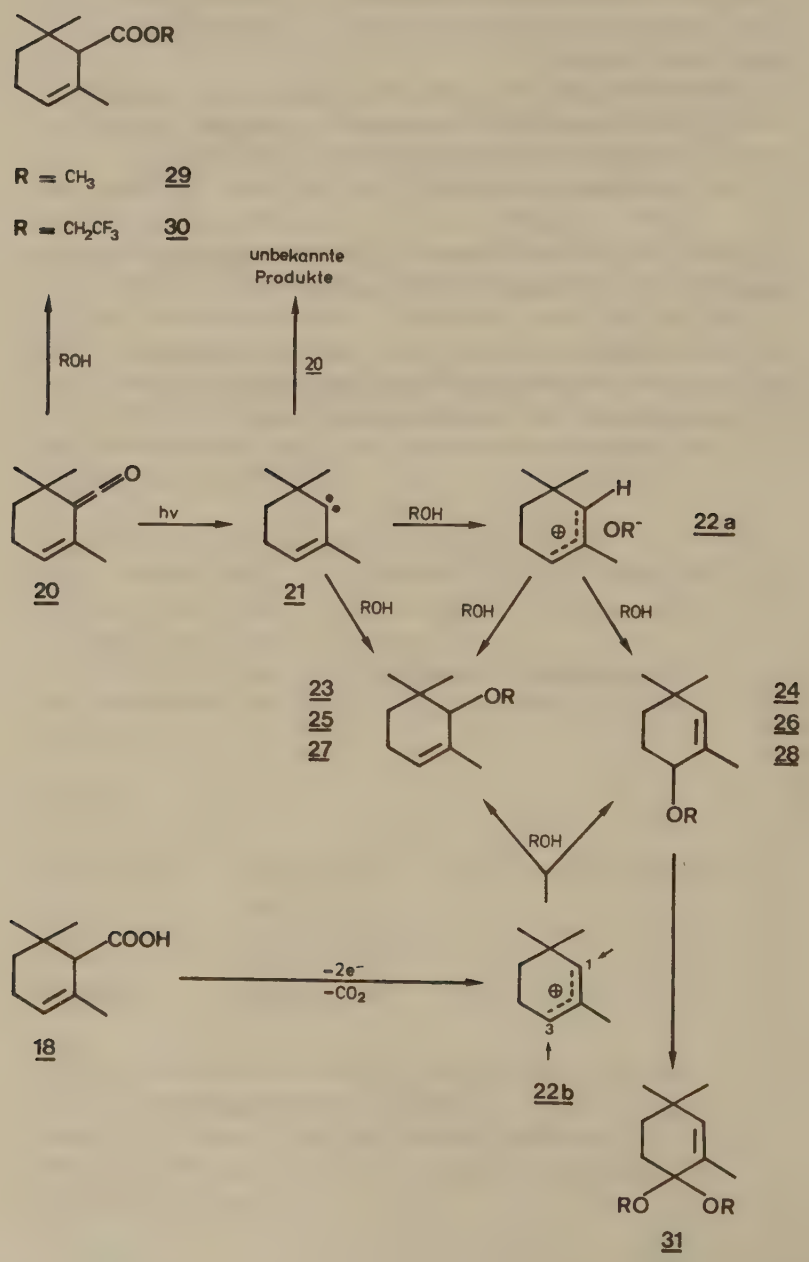
Die oben angegebenen Produktverhältnisse blieben während der Gesamtdauer der Elektrolysen praktisch konstant.

Die Identifizierung der Produkte 23 - 28 und 31 erfolgte durch ihre IR - und NMR - Spektren oder durch Vergleich der GC - Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.



31

Schema 8


COOR
R = CH3 29
R = CH2CF3 30
unbekannte Produkte
ROH
20
hv
ROH
H
OR⁻
22 a
20
21
ROH
ROH
ROH
23
25
27
OR
24
26
28
OR
ROH
COOH
-2e⁻
-CO2
18
1
3
22b
RO
OR
31

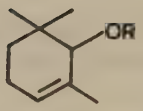
3.1.5. Diskussion

Die möglichen Reaktionswege für die in den letzten drei Abschnitten geschilderten Umsetzungen sind in Schema 8 wiedergegeben.

Das Ergebnis der Photolyse des Ketens 20 in aprotischen Lösungsmitteln (3.1.2.) zeigt, daß das aus 20 entstehende Vinylcarben 21 zu einer intramolekularen Abreaktion nicht in der Lage ist.
(Denkbar wären hier u.a., analog zu bekannten Reaktionen anderer Vinylcarbene[8,28], Insertion in eine C-H-Bindung in einer der geminalen Methylgruppen[29], Cyclopropenbildung[8] mit eventueller Folgereaktion, 1,2 - CH_3 - oder 1,4 - H - Verschiebung[29,30,31]).
Da es offensichtlich auch nicht zu einer Reaktion mit den Lösungsmitteln kommt, müssen die entstehenden hochsiedenden Produkte aus der Reaktion von 21 mit dem Keten 20 selbst herrühren. Die Möglichkeit, daß das Carben 21 überhaupt nicht gebildet wird, ist insbesondere angesichts der Ergebnisse der Photolysen in protischen Medien (3.1.3.) wenig wahrscheinlich.

Die mangelnde Fähigkeit des Carbens 21, intramolekular abzureagieren, sollte eine einfache intermolekulare Reaktion wie z. B. eine Protonierung begünstigen.
In der Tat läßt sich die Bildung der Ether 24 und 26 sowie des Acetats 28 nur erklären über eine Protonierung des Carbens zum Allylkation 22 und dessen Substitution zu je zwei isomeren Produkten (23 - 28). Direkter Angriff des Carbens an das Lösungsmittel würde nur die Isomeren 23, 25 und 27 liefern.
Diese Erklärung des Reaktionsergebnisses wird unterstützt durch die Ergebnisse der Elektrolysen : Die unabhängige Generierung des Carbeniumions 22 in den fraglichen Lösungsmitteln führt zu den gleichen Produkten wie die Photolyse von 20.

Tabelle 2

		
Photolyse		
HOAc/NaOAc	82 %	18 %
CH_3OH	58 %	42 %
TFE	43 %	57 %
Elektrolyse		
CH_3OH	33 %	67 %
HOAc/NaOAc	28 %	72 %
TFE	13 %	87 %

Zu diskutieren bleiben noch die Unterschiede in den Isomerenverhältnissen zwischen den Photolysen und Elektrolysen, die in Tabelle 2 (s.o.) zusammengefaßt sind (die Ausbeute an beiden Isomeren ist gleich 100 % gesetzt).

Das Allylkation 22 hat in erster Näherung eine symmetrische Ladungsverteilung[32]. Das Substitutionsverhältnis sollte daher bestimmt sein durch die Eigenschaften des Nucleophils und die sterischen Verhältnisse, d.h. die sterisch weniger gehinderte Position sollte bevorzugt angegriffen werden[33].
In diesem Sinne ist die C-3-Position in 22 (eine benachbarte Methylgruppe) gegenüber der C-1-Position (drei benachbarte Methylgruppen) sterisch günstiger.
In der Tat werden bei den Elektrolysen die Produkte des Angriffs an C-3 (24, 26 und 28) bevorzugt gebildet. Dieser Effekt ist erwartungsgemäß bei TFE am stärksten, da dieses angreifende Agens sterisch anspruchsvoll und, verglichen mit CH_3OH und HOAc/NaOAc, nur schwach nucleophil ist[34].

Bei den Photolysen ist dagegen das Isomerenverhältnis zugunsten der sterisch ungünstigeren Isomeren 23, 25 und 27 verschoben, die in HOAc/NaOAc und CH_3OH sogar die bevorzugt gebildeten Produkte sind.
Hierfür bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an, die einzeln oder beide gleichzeitig zutreffen können :
a) Protonierung des Carbens 21 durch ROH liefert nicht ein "freies" Carbeniumion (22 b) wie bei der Elektrolyse, sondern ein Ionenpaar 22 a ; Kombination des Carbeniumions mit dem durch die Protonierung gebildeten Gegenion RO^- erklärt die vorwiegende Bildung der sterisch ungünstigen Isomeren.
b) Die Carbeniumionbildung durch Protonierung von 21 konkurriert mit der direkten Reaktion von 21 mit dem Lösungsmittel; letztere liefert natürlich nur die Isomeren 23, 25 bzw. 27, so daß deren Anteil am Gesamtprodukt höher ist, verglichen mit dem Anteil bei einer einfachen Carbeniumionreaktion (Elektrolyse).

Der Ester 30 entsteht als Nebenprodukt der Photolyse in TFE durch Addition von TFE an das Keten 20, die offenbar mit der Zersetzung von 20 zu 21 konkurrieren kann.

Die Entstehung des Ketals 31 als Nebenprodukt der Elektrolyse von 18 in TFE wird erklärt durch anodische Oxidation des Ethers 26 . Die elektrolytische Bildung von Acetalen und Ketalen aus Ethern oder Carbonsäuren[35] ist aus der Literatur wohlbekannt[36].

3.2 Photochemie von 2,2,6-Trimethyl-1-carbonylcyclohexan 34

Die Untersuchung des Systems 34, das sich vom zuerst untersuchten Keten 20 durch das Fehlen der Doppelbindung in 2 - Stellung unterscheidet, sollte folgende Fragen beantworten :

a) Erklärt sich die erstaunliche Beständigkeit des Ketens 20 gegenüber Nucleophilen durch Wechselwirkung der Ketenfunktion mit der Doppelbindung im Ring oder ist sie nur die Folge der sterischen Abschirmung durch drei Methylgruppen?

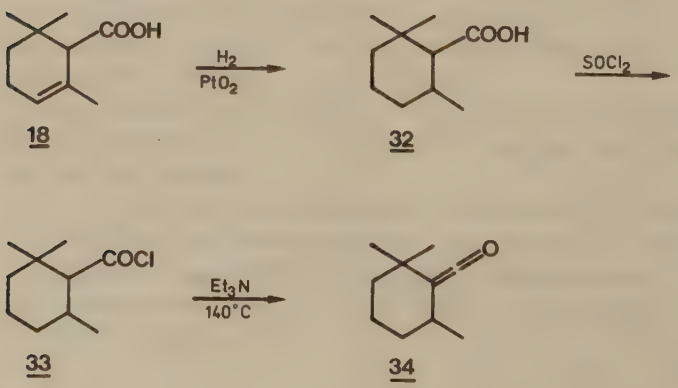
b) Ist die Doppelbindung in 2 - Stellung eine maßgebliche Voraussetzung für die Protonierung des Carbens 21?

3.2.1. Synthese des Ketens 34

Die Darstellung von 34 ist in Schema 9 wiedergegeben (s.u.). Katalytische Hydrierung von α-Cyclogeraniumsäure 18 (3.1.1.) ergab die gesättigte Säure 32, die mit Thionylchlorid in das Säurechlorid 33 überführt wurde[37]. Hieraus erhielt man durch HCl - Abspaltung mit Triethylamin bei 140 °C das bisher unbekannte Keten 34, das zur weiteren Verwendung gaschromatographisch abgetrennt wurde.

Alle Substanzen wurden durch ihre IR- und NMR - Spektren identifiziert.

Schema 9



18 32 33 34

3.2.2. Bestrahlung des Ketens 34 in Pentan

Eine 0,015 m - Lösung von 34 in Pentan wurde bis zur vollständigen Umsetzung des Ketens bestrahlt (15') und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.
Als einziges Hauptprodukt (93 % der Gesamtintegration der Produkte im GC) entstand 1,3,3-Trimethyl-1-cyclohexen 37[38] in einer Absolutausbeute von 79 % (vgl. auch Schema 10, 3.2.5.).
Nebenprodukte fanden sich nur in Spuren (keines mehr als 2 % relativ). Nach der Retentionszeit im GC handelte es sich wahrscheinlich um Kohlenwasserstoffe; auf die weitere Untersuchung wurde verzichtet.
37 wurde durch IR - und NMR - Spektrum identifiziert.

3.2.3. Bestrahlung des Ketens 34 in CH_3OH und CH_3OD

Ein Vorversuch ergab, daß 34 eine der des Ketens 20 vergleichbare Beständigkeit in Methanol besitzt.

Man bestrahlte eine 0,015 m - Lösung von 34 in Methanol bis zur vollständigen Umsetzung des Ketens (10') und verfolgte die Reaktion durch analytische GC.
Wie bei der Bestrahlung in Pentan entstand auch hier als einziges Hauptprodukt das Alken 37 (relativ : 92 %, absolut : 60 %).
Für die Nebenprodukte (relativ : 8 %) gilt das unter 3.2.2. Gesagte, nur trat mit etwa 1 % Relativausbeute noch ein weiteres Nebenprodukt auf, das nach der Retentionszeit im GC ein Methylether sein könnte.

Zur Feststellung eines eventuellen D - Einbaus bestrahlte man 34 im präparativen Maßstab in CH_3OD. Das gebildete Alken 37 wurde abgetrennt und sein D - Gehalt massenspektroskopisch ermittelt.
Man erhielt einen Wert von $3{,}8 \pm 0{,}1$ % D - Gehalt.
Das NMR - Spektrum (Vinyl - H) bestätigte einen sehr geringen D - Einbau.

3.2.4. Thermolyse und Photolyse des 2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazons 38

2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazon 38[39] (siehe auch Schema 10) war durch Umsetzung des im Handel erhältlichen 2,2,6-Trimethylcyclohexanon mit Toluol-4-sulfonsäurehydrazid leicht zugänglich.

Zur Generierung des Carbens 35 thermolysierte man das Tosylhydrazon 38 unter Zusatz eines Überschusses an Natriummethanolat in Diglyme bei 160 °C. Wie in den Photolysen von 34 wurde auch hier das Alken 37 als einziges Hauptprodukt gefunden (93 % der Produktintegration im GC).
Die Identifizierung von 37 erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitvergleich.

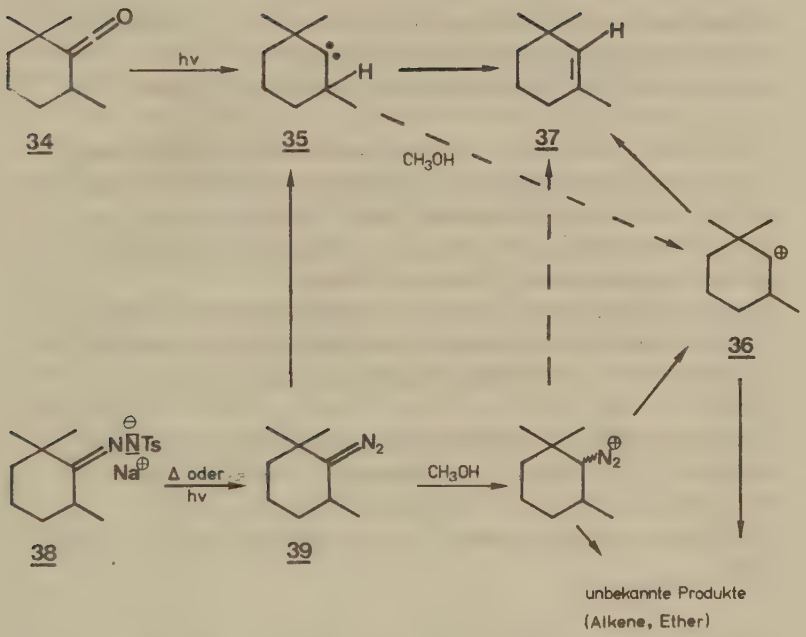
Zur Generierung des Carbeniumions 36 in Methanol löste man das Tosylhydrazon 38 in methanolischer Natriummethanolatlösung (leichter Überschuß an Methanolat) und bestrahlte diese Lösung durch Pyrexfilter. Der Fortgang der Reaktion wurde durch GC verfolgt. Es entstanden etwa 15 Produkte (vgl. 7.3.3.), darunter das Alken 37 in einer Relativausbeute von ca. 11 % (Identifizierung durch Retentionszeitvergleich). Nach den Retentionszeiten der Produkte geurteilt, war das Verhältnis der gebildeten Alkane/Alkene zu den Ethern etwa 1:1 bis 3:2.
Eine weitergehende Untersuchung wurde wegen der klaren Resultate in 3.2.2. und 3.2.3. nicht durchgeführt.

3.2.5. Diskussion

Die möglichen Reaktionswege für die in den letzten drei Abschnitten geschilderten Reaktionen sind Schema 10 zu entnehmen.

Die Beständigkeit des Ketens 34 in Methanol ist der des Ketens 20 vergleichbar und wird offensichtlich durch sterische Abschirmung der Ketenfunktion durch drei benachbarte Methylgruppen bewirkt, während die Doppelbindung in 2 - Stellung keine ausschlaggebende Bedeutung hat.

Schema 10



Der Wegfall der Doppelbindung ermöglicht hingegen dem durch Bestrahlung von 34 gebildeten Carben 35 ein grundlegend anderes Verhalten, nämlich eine intramolekulare Einschiebung in die benachbarte C - H - Bindung zu 37.

Die gegenüber anderen Reaktionsmöglichkeiten, etwa Einschiebung in eine Methylgruppe, klar bevorzugte Olefinbildung wird auch bei strukturell ähnlichen Cyclohexylidenen beobachtet.

So lieferte 2-Methylcyclohexyliden 95 % Methylcyclohexene, 4 % Ringverengungsprodukte und nur 0,2 % Norcaran[40].

Generierung des 2,2-Dimethylcyclohexylidens aus dem Tosylhydrazon lieferte 3,3-Dimethylcyclohexen sogar als einziges Produkt[41]. Das Ergebnis der Bestrahlung von 34 in Methanol zeigt, daß eine Reaktion des Carbens 35 mit dem Lösungsmittel mit der intramolekularen Olefinbildung nicht konkurrieren kann : In Methanol entsteht das gleiche Produkt wie in Pentan.
Bestrahlung in CH_3OD ergibt keinen nennenswerten D - Einbau.

Die Reaktionen des Tosylhydrazons 38 bestätigen das oben Gesagte. Die alternative Generierung des Carbens 35 durch Thermolyse von 38 unter aprotischen Bedingungen (Zerfall des Natriumsalzes von 38 zur Diazoverbindung 39, die unter N_2 - Abspaltung 35 bildet) liefert erwartungsgemäß 37 als Hauptprodukt.
Photolyse des Natriumsalzes von 38 in Methanol/Methanolat führt zur Diazoverbindung 39; diese wird im protischen Medium sofort zum Diazoniumion protoniert, dessen Zerfall das Carbeniumion 36 liefert.
Das hieraus resultierende Produktspektrum wird bei der Photolyse des Ketens 34 in Methanol nicht beobachtet; dies zeigt, daß dort das Carbeniumion 36 als Zwischenstufe keine Rolle spielt.
Eine Protonierung des Carbens 35 findet offensichtlich nicht statt.

3.3. Photochemie von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonylcyclohexan 44

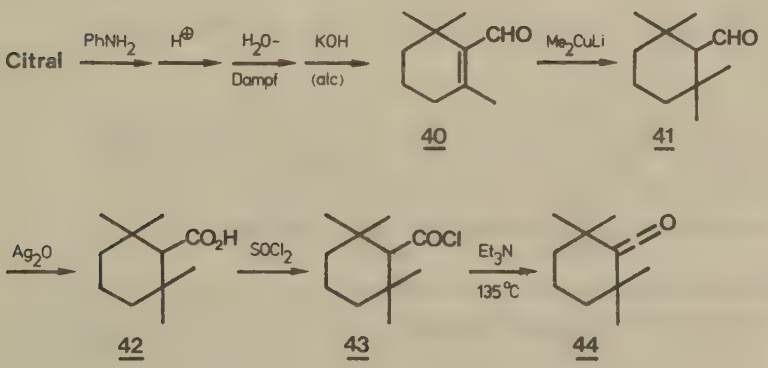
Das Gerüst des Ketens 44 unterscheidet sich von dem des in 3.2. behandelten Ketens 34 durch eine zusätzliche Methylgruppe in 6 - Stellung.
Dadurch sollte dem durch die Photolyse des Ketens gebildeten Carben die Möglichkeit genommen werden, in besonders begünstigter Weise intramolekular abzureagieren.
Wie die Ergebnisse in 3.2. und auch die in 3.2.5. zitierten Literaturbeispiele[40,41] zeigen, ist nämlich in Cyclohexylidenen die Olefinbildung unter 1,2 - H - Verschiebung die gegenüber Alkylverschiebungen oder Insertion in eine benachbarte Methylgruppe deutlich bevorzugte Reaktion.

Bei der in 44 gegebenen Struktur sollte daher auch eine intermolekulare Reaktion des Carbens, also z.B. seine Protonierung, eher zu erwarten sein als im Fall von 34.
Hervorzuheben ist ferner, daß im Gegensatz zum Carben das Carbeniumion eine 1,2 - Methylverschiebung leicht eingeht, wobei diese auch nicht zum stabilen Endprodukt, sondern zu einem weiteren Carbeniumion mit neuen Reaktionsmöglichkeiten führt. Das heißt, die in der Einleitung geforderte Unterscheidbarkeit von Carben- und Carbeniumionprodukten sollte im 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylsystem in ausgezeichneter Weise gegeben sein.

3.3.1. Synthese des Ketens 44

Die Darstellung des Ketens 44 ist in Schema 11 wiedergegeben. Handelsübliches Citral wurde mit Anilin zum Citralidenanilin umgesetzt und dieses der Zyklisierung mit Schwefelsäure unterworfen. Wasserdampfdestillation, Isomerisierung mit alkoholischer KOH und anschließende Fraktionierung des Produktgemischs führten zum β-Cyclocitral 40[42,43,44].

Schema 11



Man erhielt hieraus den gesättigten Aldehyd 41[45] durch β - Methylierung mit Me_2CuLi[46]. Oxidation von 41 mit Ag_2O lieferte die Carbonsäure 42[45], die man mit Thionylchlorid in ihr Säurechlorid 43 überführte.
Durch HCl - Abspaltung mit Triethylamin bei 135 °C erhielt man aus 43 das bisher nicht bekannte Keten 44, das zur weiteren Verwendung gaschromatographisch abgetrennt wurde.
Alle Substanzen wurden durch IR- und NMR - Spektren identifiziert.

3.3.2. Bestrahlung des Ketens 44 in Pentan

Eine 0,02 m - Lösung von 44 in Pentan wurde bis zur fast vollständigen Umsetzung des Ketens bestrahlt (10') und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.
Folgende Produkte wurden identifiziert :

Schema 12

44 53 54

53 entstand als Hauptprodukt in 90 % Relativ- bzw. 83 % Absolutausbeute. Daneben fand man 54[48] (relativ : 3,2 %) und einen nicht identifizierten Kohlenwasserstoff (relativ : 3,3 %) . Spurenprodukte entstanden in einer Relativausbeute von 3 %.

Weitere Bestrahlung der Photolysenlösung (30') zeigte, daß 53 unter den Reaktionsbedingungen photostabil ist, während der Gehalt der Lösung an 54 abnahm.

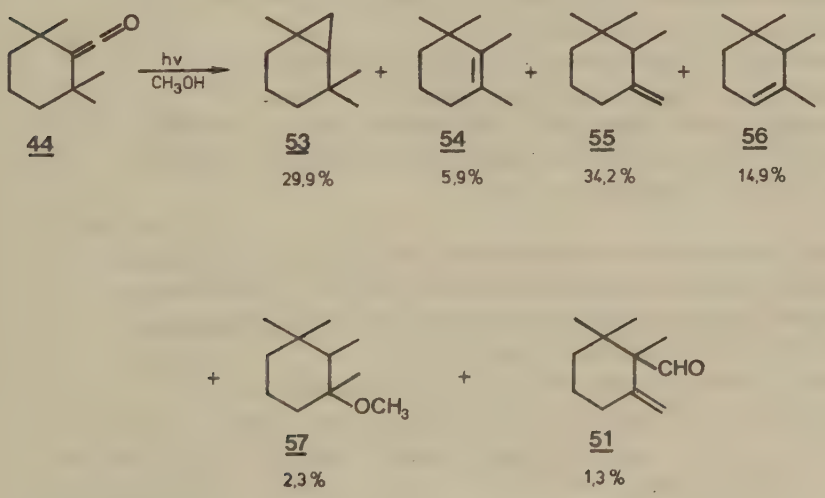
53 und 54 wurden gaschromatographisch durch Retentionszeitvergleich identifiziert (Vergleichsproben aus 3.3.3.) .

3.3.3. Bestrahlung des Ketens 44 in CH_3OH, CH_3OD und TFE

Ein Vorversuch ergab, daß die Beständigkeit von 44 in Methanol noch deutlich größer ist als die der Ketene 34 und 20 : Aufbewahrung einer 0,02 m - Lösung von 44 in Methanol über Nacht bei Zimmertemperatur führte zu keiner im GC nachweisbaren Bildung des entsprechenden Methylesters (58); sein Entstehen war erst nach einigen Tagen zu beobachten.

Eine 0,02 m - Lösung von 44 in Methanol wurde bis zur fast vollständigen Umsetzung des Ketens bestrahlt (13'). Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt.
Folgende Produkte wurden identifiziert :

Schema 13



44 → 53 (29,9 %) + 54 (5,9 %) + 55 (34,2 %) + 56 (14,9 %) + 57 (2,3 %) + 51 (1,3 %)

Als Hauptprodukte entstanden (Relativausbeuten in Klammern) in einer Absolutausbeute von insgesamt 55 % der Bicyclus 53 (29,9 %) und die Alkene 54 (5,9 %), 55 (34,2 %) und 56 (14,9 %). Die restlichen 15,1 % waren Nebenprodukte (größter einzelner Peak : 3,6 %), von denen nur 57 (2,3 %) identifiziert wurde.

Bei kurzen Bestrahlungsdauern fand man als weiteres Nebenprodukt den Aldehyd 51[49] (relativ : 1,3 % bei 7'); dieser konnte bei 100 % Umsatz des Ketens nicht mehr nachgewiesen werden.

53, 54, 55 und 56 wurden nach präparativer Abtrennung durch ihre IR- und NMR - Spektren identifiziert; bei 53, 54 und 55 zog man zur Sicherung der Identifizierung auch die Daten unabhängig synthetisierter Proben (8.5.1., 8.5.2.) heran.
51 und 57 wurden gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (8.4.1., 8.5.3.) identifiziert.

Eine weitere Bestrahlung der Photolysenlösung (insgesamt 32') und die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion unter Zusatz von Standard zeigten, daß 53 und 55 unter den Reaktionsbedingungen praktisch photostabil sind, während der Gehalt der Lösung an 56 schwach und an 54 stark abnahm.
Hinweise auf eine photochemische Isomerisierung eines der drei Alkene in ein anderes wurden nicht gefunden.
Die Auswirkung der unterschiedlichen Photostabilität der Produkte auf die Entwicklung der Produktverteilung während der Bestrahlung ist Tabelle 3 zu entnehmen (s.u.).

Um Aufschluß über den Entstehungsmechanismus der Produkte zu gewinnen, wurde eine der obigen analoge Bestrahlung von 44 in CH_3OD durchgeführt. Es entstanden wieder 53, 54, 55 und 56 als Hauptprodukte in sehr ähnlichem Produktverhältnis (Tabelle 3, s.u.).
Durch GC-MS-Kopplung bestimmte man den Deuterierungsgrad d_1 von 53, 55 und 56 (8.2.4.) :

	53	55	56
d_1	11 %	96 %	94 %

Des weiteren wurde eine analoge Bestrahlung von 44 in TFE durchgeführt. Wieder entstanden 53, 54, 55 und 56 als Hauptprodukte in sehr ähnlichem Produktverhältnis wie in den beiden obigen Bestrahlungen. (Vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3 zeigt die Entwicklung des Produktverhältnisses der vier Hauptprodukte während der Bestrahlung in Methanol sowie entsprechende Werte für die Photolysen in CH_3OD und TFE bei 6' Bestrahlungszeit.
Die Relativausbeute an 53 - 56 ist jeweils gleich 100 % gesetzt. Die letzte Spalte gibt den prozentualen Anteil des Ausgangsprodukts 44 an der Gesamtintegration von Edukt und Produkten zur jeweiligen Bestrahlungszeit an.

Tabelle 3

Medium	Bestr.zeit	Anteil (%) an				
		53	54	55	56	44
CH_3OH	3,5'	30,4	13,4	37,2	18,9	80,0
	7'	32,6	9,3	39,9	18,1	23,2
	13'	35,2	6,8	40,6	17,7	1,8
	22'	38,3	2,6	42,3	16,7	-
	32'	41,2	2,0	43,0	13,7	-
CH_3OD	6'	30,9	11,3	34,2	23,6	(48,3)[a]
TFE	6'	26,0	12,7	36,8	24,3	32,3

[a] Siehe dazu 8.2.4. .

3.3.4. Unabhängige Generierung des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylkations 46

Durch Protonierung des Carbens 45 aus der Photolyse des Ketens 44 würde das 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylkation 46 entstehen (vgl. Schema 16 in 3.3.6.).
Die unabhängige Generierung dieses Carbeniumions war zunächst durch Belichtung des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon-tosylhydrazons (61) geplant, analog der Generierung des Carbeniumions 36 (3.2.4.).
Auf diese Weise erfolgt die Produktbildung unter kinetischer Kontrolle, ähnlich wie es im Falle einer Protonierung des Carbens zu erwarten wäre.

Es gelang jedoch weder die Synthese des Tosylhydrazons 61 noch die des entsprechenden Hydrazons (62) (siehe 8.3.2. und 8.3.3.), offensichtlich wegen zu starker sterischer Hinderung.
Die durch diese Hinderung entstehenden Schwierigkeiten sind auch aus der Literatur bekannt. So berichten z.B. Schneider und Freitag[50], daß es in zahlreichen unterschiedlichen Versuchen nicht gelang, aus dem 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol (60) oder dessen Methansulfonat 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylhalogenide darzustellen.
Als weniger befriedigende Ersatzlösung wurden Dehydratisierungen des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanols 60 in konz. H_3PO_4 / Methanol und mit $KHSO_4$ durchgeführt.
Erstere lieferte sechs Produkte, letztere noch ein weiteres, von denen man nur die drei aus der Photolyse 3.3.4. (s.o.) erhaltenen Alkene 54, 55 und 56 identifizierte (GC - Retentionszeitenvergleich). Die GC - Retentionszeiten der übrigen Produkte ließen vermuten, daß es sich hier ebenfalls um C_{10} - Alkane oder - Alkene handelte (vgl. 8.3.1.3.).
Die prozentualen Produktverteilungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben, die nicht identifizierten Produkte sind dabei mit A,B,C und D bezeichnet :

Tabelle 4

Dehydrat. mit	Anteil (%) an						
	D	A	B	56	55	54	C
H_3PO_4	-	19,0	31,0	13,2	4,8	29,9	2,1
$KHSO_4$	10,7	25,4	18,2	15,9	3,2	24,2	2,4

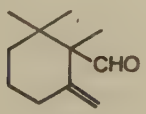
Nach Abschluß dieser Versuche wurde in der Literatur[52] über eine weitere Dehydratisierung des Alkohols 60 berichtet :
Acidolyse von 60 in Trifluoressigsäure bei Zimmertemperatur lieferte 50 % 56, 30 % 54 und 20 % 1,1-Dimethyl-2-isopropylidencyclopentan.

3.3.5. Photolysen von 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51 und 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52 in Methanol

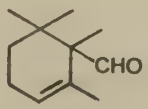
Für die Entstehung der bei der Photolyse des Ketens 44 in Methanol erhaltenen Alkene 54, 55 und 56 schien Protonierung des Carbens mit anschließender Wagner-Meerwein-Umlagerung des Carbeniumions eine vernünftige Erklärung zu sein (vgl. auch Schema 16 in 3.3.6.). Auch das Ergebnis der Photolyse in CH_3OD war mit dieser Deutung gut vereinbar.
Auffällig blieben aber unter anderem das Fehlen von Ringverengungsprodukten und das Mengenverhältnis der isomeren Alkene. Das thermodynamisch instabilste[53] Alken (55) wurde bevorzugt gebildet.

Wichtiger noch war die Entdeckung einer bisher unbekannten Photoprotonierung eines Ketens mit anschließender Alkylverschiebung und Eliminierung zu einem β,γ - ungesättigten Aldehyd bei dem letzten in dieser Arbeit behandelten System, dem Keten 79 (siehe Kapitel 3.4.).
Glatte Photodecarbonylierungen von β,γ - ungesättigten Aldehyden in methylsubstituierten Cyclopenten- und Cyclohexensystemen unter Einbau des Aldehyd - H in den Ring sind aus der Literatur[54] bekannt.

Als alternativer Mechanismus zur Bildung der Alkene 54, 55 und 56 war deshalb eine Photoprotonierung des Ketens 44 mit anschließender Umlagerung zu den β,γ- ungesättigten Aldehyden 51 und 52 und deren Photodecarbonylierung zu diskutieren (vgl. Schema 16 in 3.3.6.).
Zur Untersuchung dieser Möglichkeit wurden die Aldehyde 51 und 52 synthetisiert und in Methanol bestrahlt.

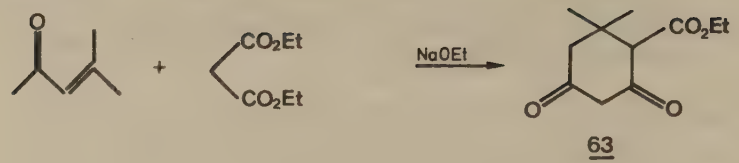


51

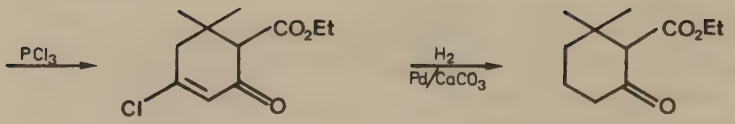


52

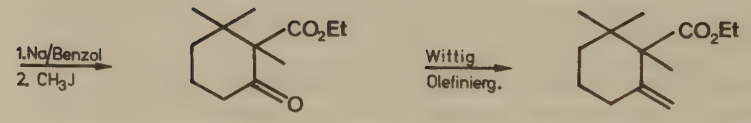
Schema 14



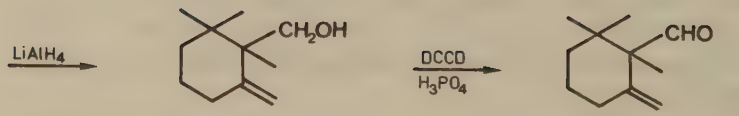
63



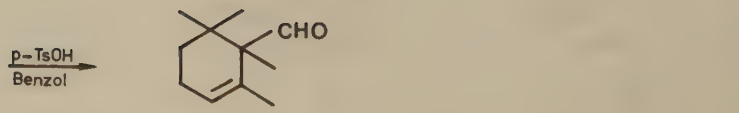
64 65



66 67



68 51



52

3.3.5.1. Synthese der Aldehyde 51 und 52

Die Darstellung von 51 und 52 ist in Schema 14 wiedergegeben. Kondensation von Mesityloxid und Malonsäurediethylester mit Hilfe von Natriumethanolat lieferte den Dimedoncarbonsäureethylester 63, der durch Umsetzung mit PCl_3 in das Enolchlorid 64 überführt wurde[55]. Dieses wurde katalytisch hydriert zum β - Ketoester 65[55], dessen Anion man mit Methyljodid methylierte. Die Ketogruppe des so erhaltenen Ketoesters 66[56] wurde durch Wittig - Reaktion in eine exo - Methylengruppe umgewandelt (Ester 67[57]). Man reduzierte 67 mit $LiAlH_4$ zum Alkohol 68[57] und oxidierte diesen mit Dicyclohexylcarbodiimid und Phosphorsäure in DMSO zum Aldehyd 51[49], der mit p-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol zum Aldehyd 52 isomerisiert werden konnte.

Alle Substanzen wurden durch IR- und NMR - Spektren identifiziert.

3.3.5.2. Vergleichende Photolysen der Aldehyde 51 und 52 und des Ketens 44 in Methanol

An der gleichen Photolyseapparatur wurden zeitlich direkt hintereinander unter gleichen Bedingungen je eine 0,02 m - Lösung von 51, 52 und 44 in Methanol bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion und die Produkte wurden gaschromatographisch analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben (Absolutausbeuten bezogen auf umgesetzte Ausgangsverbindung, in Klammern).

Tabelle 5

Bestrahlung von 51

Bestr.zeit	Anteil (%) an					
	51	54	55	56	Neben-Prod.	54-56 abs.
3,5'	53,7	5,5	31,2	1,3	8,3	(90,2)
6'	5,9	11,3	65,6	4,6	12,6	(83,9)
12'	0,6	6,3	72,4	5,0	15,7	(70,5)

Bestrahlung von 52

Bestr.zeit	Anteil (%) an					
	52	54	55	56	Neben-Prod.	54-56 abs.
3,5'	5,8	7,9	1,0	77,9	7,4	(88,3)
6'	0,6	6,8	1,8	81,2	9,6	(78,3)
12'	-	4,3	6,4	73,1	16,2	(67,9)

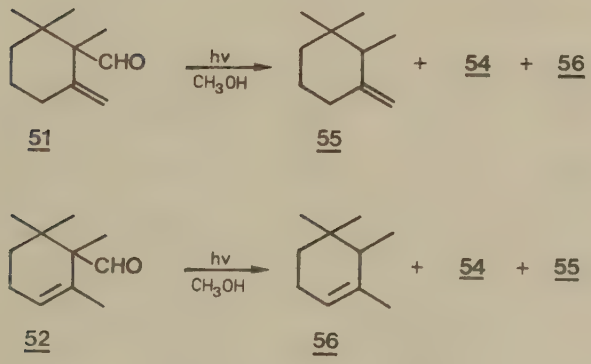
Bestrahlung von 44

Bestr.zeit	Anteil (%) an					
	44	54	55	56	53	Neben-Prod.
3,5'	80,0	2,2	6,1	3,1	5,0	3,6
7'	23,2	5,9	25,3	11,5	20,7	13,4
13'	1,8	5,7 (3,7)	33,5 (22,0)	14,8 (9,7)	29,4 (19,3)	14,8

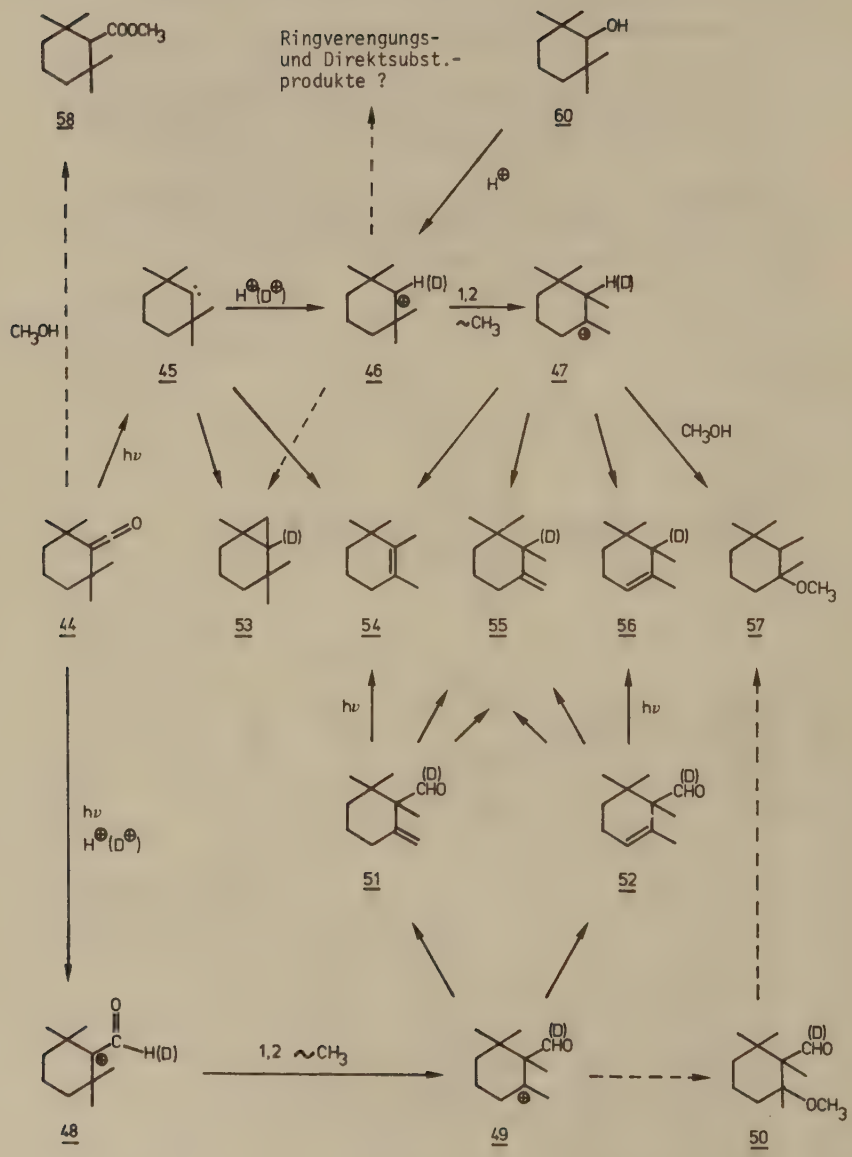
Die Bestrahlungen von 51 und 52 wurden bei 20' Bestrahlungsdauer abgebrochen und ein konzentrierter Pentanauszug der beiden Reaktionslösungen gaschromatographisch untersucht. Er enthielt keine Spur des Ethers 57 (vgl. 3.3.3. , Schema 13).

Das Ergebnis der drei Bestrahlungen läßt sich so zusammenfassen : 51 und 52 werden durch Bestrahlung in Methanol mit hoher Ausbeute zu den jeweils strukturentsprechenden Alkenen decarbonyliert; als Nebenprodukte treten die Isomeren des jeweiligen Alkens auf. Die Photodecarbonylierung der Aldehyde verläuft im Falle von 51 etwas und im Falle von 52 deutlich schneller als die photolytische Zersetzung des Ketens 44 .

Schema 15



Schema 16


COOCH3
58
Ringverengungs-
und Direktsubst.-
produkte ?
OH
60
H⊕
CH3OH
45
H⊕(D⊕)
H(D)
46
1,2
~CH3
H(D)
47
CH3OH
hν
O
44
(D)
53
54
(D)
55
(D)
56
OCH3
57
hν
hν
hν
H⊕(D⊕)
(D)
CHO
51
(D)
CHO
52
O
C
H(D)
48
1,2 ~CH3
(D)
CHO
49
(D)
CHO
OCH3
50

3.3.6. Diskussion

Die im Abschnitt 3.2.5. gezogene Schlußfolgerung, daß die Beständigkeit der Ketene 20 und 34 in Methanol auf der sterischen Abschirmung der Ketenfunktion durch drei Methylgruppen beruht, wird durch das Verhalten des Ketens 44 bestätigt :
Die Einführung einer vierten Methylgruppe erhöht die Beständigkeit in Methanol noch weiter.

Die für die Photolysen des Ketens 44 in Pentan und Methanol zu diskutierenden Reaktionswege sind in Schema 16 zusammengefaßt.

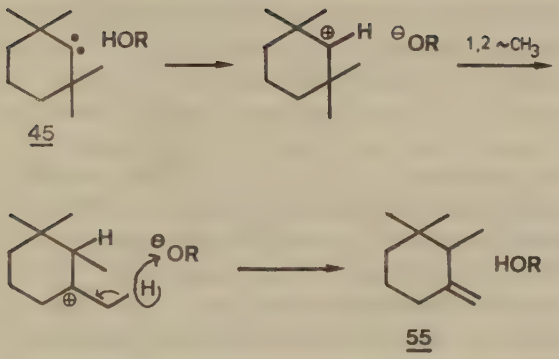
Das Ergebnis der Photolyse von 44 in Pentan ist leicht zu interpretieren :
Bestrahlung von 44 liefert das Carben 45; dieses reagiert vorwiegend durch Insertion in eine C - H - Bindung einer benachbarten Methylgruppe ab und bildet so den Bicyclus 53 .
In weit geringerem Ausmaß erfolgt 1,2 - Methylverschiebung unter Bildung des Alkens 54 .

Zur Erklärung des Ergebnisses der Bestrahlung von 44 in Methanol müssen zwei Reaktionswege diskutiert werden.
Bevor die in Abschnitt 3.4. geschilderten Untersuchungen durchgeführt waren, legten das Auftreten "typischer" Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukte (54, 55, 56) und das Ergebnis des Deuterierungsexperiments folgende Interpretation nahe :
1) Bestrahlung von 44 liefert das Carben 45 . Teilweise reagiert 45 so ab wie bei der Photolyse in Pentan : Durch Insertion wird 53, durch 1,2 - Methylverschiebung 54 gebildet. Das Auftreten von 53 als ein Hauptprodukt ist ein guter Beweis dafür, daß das Carben 45 bei der Bestrahlung in Methanol wirklich auftritt.
53 und 54 werden bei der Bestrahlung von 44 in Pentan im Verhältnis von 28 : 1 gebildet; daraus kann gefolgert werden, daß der Hauptteil des in der Photolyse in Methanol gefundenen 54 nicht durch direkte Abreaktion des Carbens 45 entsteht (vgl. Tabelle 3, 3.3.3.).

Mit der Reaktion des Carbens 45 zu 53 und 54 konkurriert seine Protonierung zum Carbeniumion 46. Bei Durchführung der Reaktion in CH_3OD wird in diesem Schritt Deuterium eingebaut[a)].
Das sekundäre Carbeniumion 46 lagert sich durch 1,2 - Methylverschiebung schnell in das tertiäre Carbeniumion 47 um, aus dem durch Eliminierung eines Protons die Alkene 54, 55 und 56 gebildet werden. Das beim Protonierungsschritt 45→46 in CH_3OD eingebaute Deuterium sollte bei den Eliminierungen zu 55 und 56 unberührt bleiben; in der Tat wurde für diese beiden Alkene auch ca. 95 % D - Gehalt gefunden.
Substitution von 47 mit dem Lösungsmittel führt zum Ether 57, der als Nebenprodukt gefunden wurde.
Auffällig ist, daß das thermodynamisch instabilste der drei Alkene[53)], 55 , bevorzugt gebildet wird, während es bei Dehydratisierungen des Alkohols 60 gar nicht[52)] oder nur als Nebenprodukt (siehe 3.3.4.) auftritt .
Man kann dies mit den stark unterschiedlichen Reaktionsbedingungen begründen ("kinetische" vs. "thermodynamische" Kontrolle); es wird ja auch eine Bevorzugung der thermodynamisch instabileren Eliminierungsprodukte bei bestimmten Carbeniumion - Generierungsmethoden (Desaminierung, anodische Oxidation, Desoxidation von Alkoholen) häufig beobachtet[58)].
Im hier vorliegenden Fall böte sich als Interpretation auch ein Mechanismus an, bei dem dasselbe Methanolmolekül, das durch Protonierung des Carbens 45 deprotoniert wird, bei der Eliminierung zu 55 reprotoniert werden könnte (Schema 17), während dieser Vorgang für die Eliminierung zu 54 und 56 sterisch nicht so begünstigt ist.
Ein so begünstigter Eliminierungsmechanismus wäre auch ein Beitrag zur Erklärung des auffällig geringen Anteils an Substitutionsprodukt (57) .

a) Der bei der GC-MS-Kopplung gefundene geringfügige D - Einbau in 53 wäre damit auf eine partielle (1/10 der Gesamtausbeute an 53) Bildung von 53 aus 46 zurückzuführen. In der Tat wird Cyclopropanbildung auch in vielen anderen Systemen als Nebenreaktion von Carbeniumionen beobachtet (Lit. 58) .

Schema 17



Ein wesentlicher Einwand gegen die Deutung des Reaktionsergebnisses durch die bis hierhin geschilderte Sequenz ergibt sich aus dem Fehlen von Ringverengungsprodukten (Cyclopentanderivate). So fand man ja bei Dehydratisierung von 60 in Trifluoressigsäure[52] immerhin 20 % Ringverengungsprodukt; bei der Dehydratisierung von 60 mit H_3PO_4 oder $KHSO_4$ bilden die in der Photolyse allein gefundenen Olefine 54 - 56 nur jeweils ca. 45 % der Produkte, so daß auch hier das Auftreten nennenswerter Mengen von Ringverengungsprodukten zu vermuten ist.

Generierung des dem Carbeniumion 46 strukturell verwandten 2,2-Dimethylcyclohexylkations durch Desaminierung von 2,2-Dimethylcyclohexylamin in wäßriger Lösung liefert sogar mindestens 78 % Ringverengungsprodukte[59].

Weitere Bedenken gegen eine Erklärung des Versuchsresultats durch Protonierung des Carbens 45 weckte das Ergebnis der im Abschnitt 3.4.3. behandelten Bestrahlung des 1,1,3-Trimethyl-2-carbonyl-bicyclo[2.2.1.]heptans 79 in Methanol :

Eine Protonierung des dort entstehenden Carbens 80 fand offensichtlich nicht statt; ferner fand man eine bisher unbekannte Photoprotonierung des Ketens 79 mit anschließender Wagner-Meerwein-Umlagerung und Eliminierung zu einem β,γ - ungesättigten Aldehyd.

Auf Grund dieser Einwände und Befunde war es geboten, eine mechanistische Alternative zur oben skizzierten Sequenz zu überprüfen:

2) Bestrahlung von 44 in Methanol führt einerseits zum Carben 45, das nach 53 und 54 abreagiert, andererseits zu einer Protonierung des photochemisch angeregten Ketens zum Carbeniumion 48. Dieses lagert sich durch 1,2 - Alkylverschiebung in das Carbeniumion 49 um, das durch Eliminierung eines Protons in die Aldehyde 51 und 52 übergeht. Diese werden sofort zu den Alkenen 54, 55 und 56 photodecarbonyliert.

Wie in 3.3.5.2. gezeigt wurde , führt Photolyse von 51 in Methanol in hoher Absolutausbeute zu 55, Photolyse von 52 in vergleichbar hoher Ausbeute zu 56. Als wichtiges Nebenprodukt (11 % bzw. 8 %) tritt bei beiden Photolysen 54 auf. Photodecarbonylierung einer entsprechenden Mischung von 51 und 52 sollte also zu der in der Bestrahlung des Ketens 44 beobachteten Verteilung von 54, 55 und 56 führen können.

Diese Deutung impliziert, daß die Eliminierung aus 49 bevorzugt zum thermodynamisch instabileren Produkt[60] , also 51, führt; zur Erklärung kann wie oben argumentiert werden, daß das gleiche Methanol-Molekül, das durch Protonierung des Ketens deprotoniert wird, bei der Eliminierung eines Protons (49 → 51) Reprotonierung erfährt.

Die unabhängigen Bestrahlungen der Aldehyde 51 und 52 zeigten ferner, daß deren photolytische Zersetzung schneller erfolgt als die des Ketens 44. Damit ist verständlich, daß bei der Bestrahlung von 44 51 nur als Spur und 52 überhaupt nicht in der Photolysenmischung nachzuweisen war.

Baggiolini, Hamlow und Schaffner[54] haben gezeigt, daß bei der Photodecarbonylierung cyclischer β,γ - ungesättigter Aldehyde das Aldehyd - H über einen radikalischen Mechanismus in den Ring eingebaut wird.

Daher steht auch das Ergebnis der Bestrahlung in CH_3OD in Einklang mit dem hier skizzierten Reaktionsverlauf.

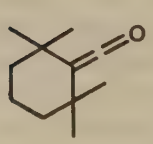
Voraussetzung ist natürlich die Einleitung der Ketenumlagerung durch Protonenaufnahme aus dem Lösungsmittel, wie sie bei Keten 79 eindeutig nachgewiesen wurde (siehe im folgenden 3.4.3.) .

Eine etwa denkbare rein intramolekulare Isomerisierung des Ketens zum β,γ- ungesättigten Aldehyd ist also hier wie dort mit den gefundenen experimentellen Daten nicht zu vereinbaren.
Genau wie aus dem Ergebnis des Deuterierungsversuchs ergibt sich auch aus dem Auftreten des Ethers 57 keine Präferenz für den Reaktionsweg über die Carbenprotonierung; vorstellbar ist nämlich eine Substitution des Carbeniumions 49 zum Ether 50, der zum gefundenen Ether 57 photodecarbonyliert wird.

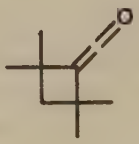
Zusammenfassend muß festgestellt werden :
Aus den experimentellen Daten läßt sich keine völlig zweifelsfreie Entscheidung treffen, ob die Reaktion über Weg 1 (Carbenprotonierung) oder Weg 2 (Ketenumlagerung) verläuft bzw. welche Anteile beide Wege an der Gesamtreaktion haben.
Bei Gesamtwürdigung der oben diskutierten Argumente ist aber ein Verlauf der Reaktion hauptsächlich über Weg 2 wahrscheinlicher.

3.4. Photochemie von 1,3,3-Trimethyl-2-carbonyl-bicyclo[2.2.1.]heptan 79

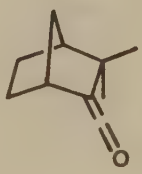
Die Deutung des Ergebnisses der Bestrahlung des Ketens 44 in Methanol wurde dadurch erschwert, daß eine unabhängige Generierung des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylkations 46 unter vergleichbaren Versuchsbedingungen (z.B. aus dem entsprechenden Tosylhydrazon) nicht gelang.
Es war deshalb nach strukturell ähnlichen Systemen zu suchen, bei denen die Generierung des entsprechenden Carbeniumions unter vergleichbaren Bedingungen leichter möglich sein sollte.
Wegen schneller Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen versuchte man zunächst die Synthese der Ketene 71 und 74 nach der hier stets verwendeten Methode aus den Säurechloriden der entsprechenden Carbonsäuren[61,62].



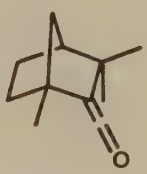
44



71



74



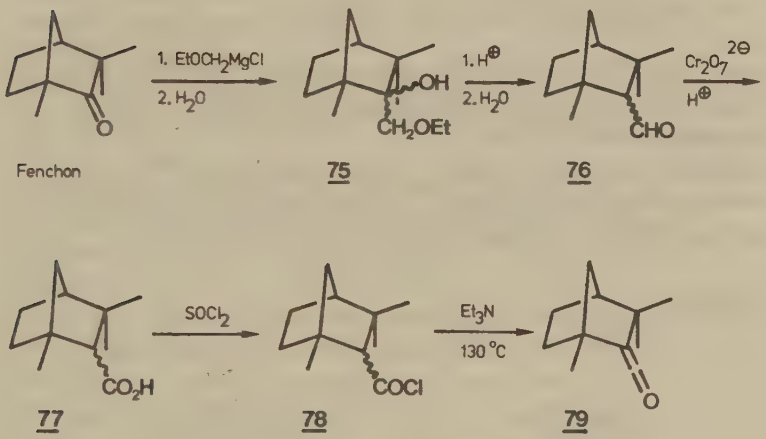
79

Im Falle des Vierringsystems wurde bei keinem der in den Bedingungen variierten Syntheseversuche ein Anzeichen für das Entstehen von 71 entdeckt; 74 entstand möglicherweise bei einem der Ansätze (IR - Spektrum), war aber für eine Isolierung zu instabil (vgl. 9.1.2. und 9.2.2).
Dagegen gelang nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Sequenz die Synthese des Ketens 79. Dieses unterscheidet sich strukturell von 44 nur dadurch, daß eine Methylgruppe durch eine CH_2 - Brücke ersetzt ist. Das Produktspektrum, das bei der unabhängigen Generierung des dem Carben entsprechenden Carbeniumions (81) in Methanol auftritt, ist sogar schon aus der Literatur[63] bekannt.

3.4.1. Synthese des Ketens 79

Die Synthese des Ketens 79 ist in Schema 18 dargestellt :

Schema 18



Durch Grignard-Synthese wurde aus Fenchon und Ethylchlormethylether[64] der Glykolether 75 dargestellt[45,65], den man durch Dehydratisierung in Ameisensäure und anschließende Hydrolyse in den Aldehyd 76 überführte[65]. Die Säure 77[65] gewann man durch Oxidation von 76 mit $Na_2Cr_2O_7$; durch Überführung von 77 in ihr Säurechlorid 78 mit $SOCl_2$ und HCl - Abspaltung aus 78 mit Hilfe von Triethylamin gelangte man schließlich zum bisher unbekannten Keten 79, das zur weiteren Verwendung gaschromatographisch abgetrennt wurde.

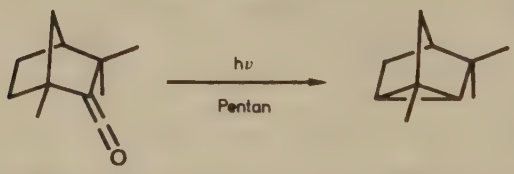
Von den Verbindungen 75 - 78 sind jeweils endo- und exo - Isomeren möglich; die Isomerenverhältnisse konnten z.T. durch GC oder NMR festgestellt werden (siehe 9.3.) .

Alle Substanzen wurden durch ihre IR - und NMR - Spektren identifiziert.
Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Ketenen ist 79 sehr empfindlich gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff. Synthese und alle Operationen mit 79 müssen daher unter Schutzgas durchgeführt werden.

3.4.2. Bestrahlung des Ketens 79 in Pentan

Eine 0,011 m - Lösung von 79 in Pentan wurde bis zur vollständigen Umsetzung des Ketens wie üblich bestrahlt und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.
In einer Absolutausbeute von 47 % wurde Cyclofenchen 85[68] als einziges Hauptprodukt gebildet (88,6 % aller gaschromatographisch erfaßten Produkte, von den übrigen keines > 2,2 %).

Schema 19



79 85

Die Identifizierung von 85 erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe (siehe 9.4.1. und 9.4.2.).

3.4.3. Bestrahlung des Ketens 79 in CH_3OH und CH_3OD

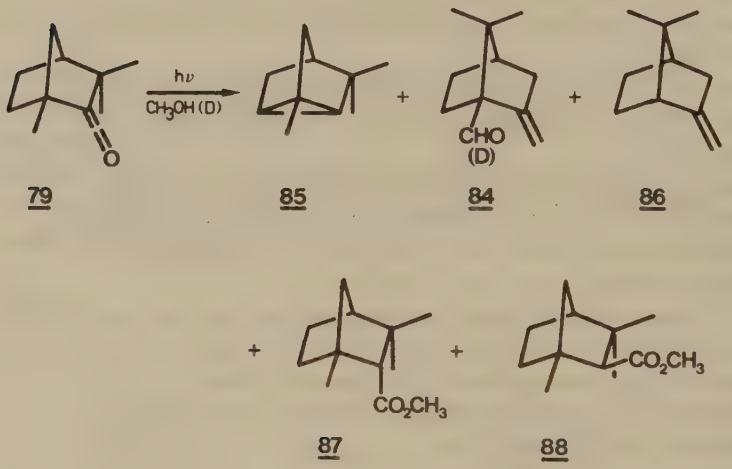
Ein Vorversuch ergab, daß sich Keten 79 bei Zimmertemperatur mit Methanol sofort zu den entsprechenden Estern umsetzt[a].

Die Bestrahlung mußte deshalb bei - 60 °C durchgeführt werden. Bei Einspritzung des reinen Ketens 79 in das auf - 60 °C vorgekühlte Methanol kam es nicht zu der für die Photolyse notwendigen Durchmischung, sondern das Keten fror als Festkörper aus (vgl. 9.4.2.).
Daher injizierte man das Keten als etwa 10 %ige Lösung in wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan (DME) in das vorgekühlte Methanol.
Bestrahlungen der Ketene 20 und 44 unter diesen veränderten Bedingungen ergaben keine Veränderung in Art und Verteilung der Produkte, verglichen mit den Ergebnissen der Photolysen bei Normaltemperatur (vgl. 3.1.3. und 3.3.3.).
Ein von den anderen Systemen abweichendes Verhalten des Ketens 79 sollte daher nicht aus einer veränderten Photochemie der Ketene bei tiefen Temperaturen oder von den übrigen Änderungen der Versuchsbedingungen herrühren, sondern durch die Struktur von 79 begründet sein.

[a] Es wurde daraufhin zunächst die Möglichkeit untersucht, ob man das fragliche Carben durch Desulfurierung (Lit. 2, 66) von Thiofenchon (Lit. 67) mit Trimethylphosphit in Methanol generieren kann. Es zeigte sich jedoch, daß die Umsetzung von Thiofenchon mit reinem Trimethylphosphit nicht zu 85 führt, also offensichtlich gar nicht das Carben ergibt.

Bei - 60 °C wurde eine 0,032 m - Lösung von 79 in Methanol/DME (5,7 Vol% DME) wie oben beschrieben (vgl. auch 9.4.2.) hergestellt und 40' lang bestrahlt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt.

Schema 20



79 85 84 86

87 88

Als Hauptprodukte entstanden Cyclofenchen 85[68], der Aldehyd 84 und der endo - Ester 87 .
Von den Nebenprodukten wurden α - Fenchen 86[68] und der exo - Ester 88 identifiziert.
Die Entwicklung der Produktverteilung mit der Zeit ist Tabelle 6 zu entnehmen.
Auch bei verlängerter Bestrahlungsdauer oder anderen Konzentrationen von eingesetztem Keten 79 ließ sich der Anteil der Ester 87 und 88 nicht unter etwa 15 % drücken; auch bei - 60 °C konkurriert also die Dunkelreaktion von 79 (Esterbildung) mit den Photoreaktionen.
Das Verhältnis der Hauptprodukte 85 : 84 lag bei Beginn der Bestrahlung bei 1,1 : 1 und stieg dann über 2 : 1 (24') auf 4,6 : 1 (40') an.

Tabelle 6

Bestr. zeit	Relativausbeute (%) an								
	85	84	86	87	88	N.1	N.2	N.3	Sonst. Prod.
4'	8,3	7,4	0,1	73,1	6,0	0,6	0,7	-	3,8
8'	16,0	14,2	0,6	57,4	4,4	0,9	0,5	1,9	4,1
16'	30.9	17,4	0,9	38,0	3,5	0,6	0,5	1,5	6,7
24'	40,1	19,9	1,0	20,6	1,7	0,6	1,6	2,4	12,1
30'	44,2	15,7	1,6	16,5	1,6	0,5	2,0	2,3	15,6
40'	48,6	10,5	2,1	14,5	1,6	0,4	1,3	1,2	19,8

Die Nebenprodukte (N.) 1 - 3 wurden nicht aufgeklärt, auf einer nach Siedepunkten trennenden analytischen GC-Säule (OV 101) erschienen die Peaks von N.1 und N.2 kurz vor und kurz nach 84, der von N.3 nach 88 . Unter "Sonst.Prod." sind solche Produkte zusammengefaßt, deren Einzelanteil an der Gesamtprodukt-integration 0,4% nicht überschritt.

Wie im übernächsten Abschnitt (3.4.5.) gezeigt wird, ist der Aldehyd 84 unter den Bestrahlungsbedingungen nicht beständig. Eine direkte gaschromatographische Verfolgung des Umsatzes an Keten 79 war wegen seiner Unbeständigkeit in Methanol bei höheren Temperaturen naturgemäß nicht möglich; das Maximum der Absolutausbeute an 85 war bei 30' Bestrahlung erreicht (24,5 %), der Maximalwert für 84 war 11,1 % bei 24' Bestrahlung (beide Werte bezogen auf eingesetztes Keten).

Durch Referenzversuche wurde geklärt, daß die Produkte 84, 85 und 86 sowie die Nebenprodukte 1, 2 und 3 weder durch Bestrahlung von Fenchon oder der Ester 87 und 88 noch auf nicht photochemischem Weg aus 79 (Dunkelversuch) entstehen.

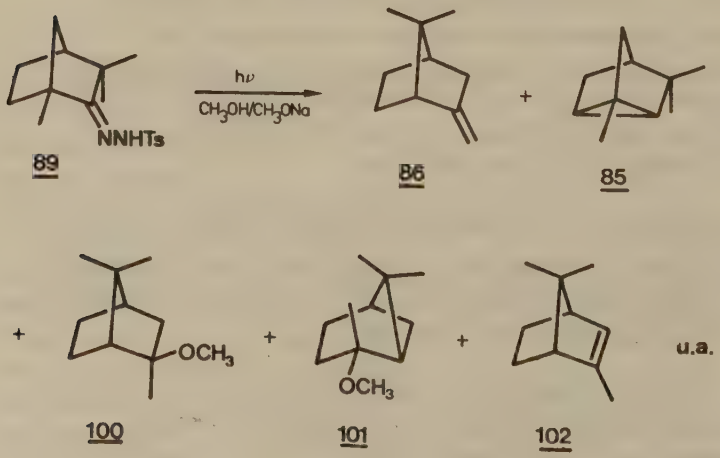
84, 85 und 87 wurden durch ihre IR - und NMR - Spektren (Vergleich mit den Spektren unabhängig synthetisierter Proben) identifiziert, 86 und 88 durch Vergleich der GC - Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Zur Klärung des Entstehungsmechanismus von Aldehyd 84 wurden analoge Bestrahlungen des Ketens 79 in CH_3OD durchgeführt und der entstandene Aldehyd durch präparative GC abgetrennt.
Das NMR - Spektrum der abgetrennten Substanz zeigte kein Signal des Aldehydprotons (zu erwarten bei δ = 9,65 ppm) bei sonst völliger Übereinstimmung mit dem Spektrum der aus der Photolyse in CH_3OH gewonnenen Probe bzw. einer unabhängig synthetisierten Probe (3.4.5.).
Eine massenspektrometrische Vergleichsbestimmung ergab einen D - Gehalt des Aldehyds von 98,5 % .
Der Aldehyd aus der Photolyse in CH_3OD ist also in der Aldehyd - H - Position vollständig deuteriert.

3.4.4. Bestrahlung von Fenchontosylhydrazon 89 in CH_3OH/CH_3ONa

Zur unabhängigen Generierung des Carbeniumions, das bei der Protonierung des aus Keten 79 durch Photolyse gebildeten Carbens entstehen sollte, bestrahlte man nach der Literaturvorschrift[63] eine Lösung von 89 in einer 0,2 m - CH_3ONa - CH_3OH - Lösung.

Schema 21



89 → 86 + 85 + 100 + 101 + 102 u.a.

Es entstand das in der Literatur[63] beschriebene Spektrum von 15 Produkten; in diesem haben 86 (37,9 %), 85 (23,6 %), 100 (11,5 %), 101 (6,4 %) und 102 (6,2 %) die größten Anteile.

Vergleichende analytische GC zeigte, daß von den genannten 15 Produkten lediglich 85 und 86 bei der Photolyse des Ketens 79 in nachweisbaren Mengen entstehen.

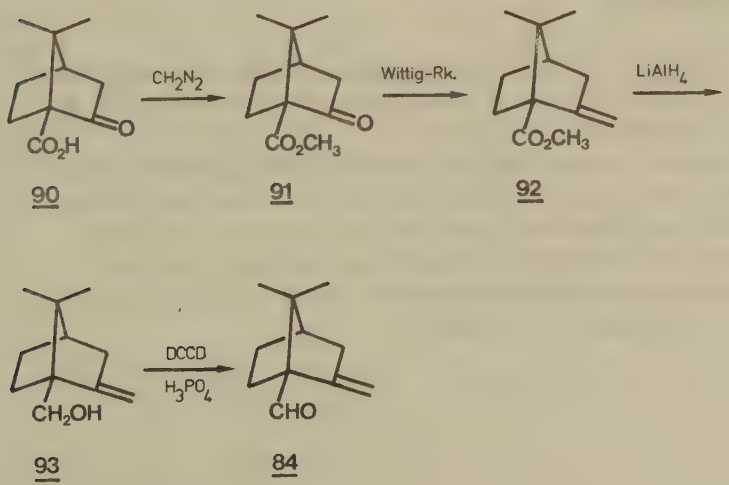
3.4.5. Synthese und Photolyse von 7,7-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd 84

Der Sicherung der Struktur des Aldehyds 84 kommt im Rahmen dieser Arbeit große Bedeutung zu, da mit seinem Auftreten eine bisher unbekannte Reaktion von Ketenen demonstriert wurde (vgl. 3.4.6.). Ferner ist das Ergebnis der Bestrahlung von 84 in Methanol wesentlich zum Verständnis des Unterschieds zwischen den Bestrahlungen der Ketene 79 und 44 in Methanol.
Beide Punkte werden deshalb in diesem Absatz eingehend behandelt.

3.4.5.1. Synthese des Aldehyds 84

Die unabhängige Synthese des Aldehyds 84 ist in Schema 22 dargestellt.

Schema 22



Ketopinsäure 90[69] wurde mit Diazomethan verestert (91), danach die Ketofunktion im Ring durch Wittig-Reaktion olefiniert. Reduktion des so erhaltenen Esters 92 mit $LiAlH_4$ lieferte den Alkohol 93, der mit Dicyclohexylcarbodiimid und 98 %iger H_3PO_4 in DMSO zum Aldehyd 84 oxidiert wurde .
Alle Substanzen wurden durch ihre IR - und NMR - Spektren identifiziert.
IR - und NMR - Spektrum des unabhängig synthetisierten 84 stimmten mit den Spektren einer Probe von 84 aus der Photolyse überein.

3.4.5.2. Bestrahlung des Aldehyds 84 in Methanol

Man bestrahlte eine 0,013 m - Lösung des Aldehyds 84 in Methanol/ DME (10 Vol% DME) bei - 60 °C 20' lang.
Die GC - Analyse ergab eine Zusammensetzung der bestrahlten Mischung von 4,4 % α- Fenchen 86 und 95,6 % Aldehyd 84.
Der mit Standard bestimmte Umsatz an 84 war 48 %.
Der Hauptteil der Produkte wurde also offensichtlich gaschromatographisch nicht erfaßt.

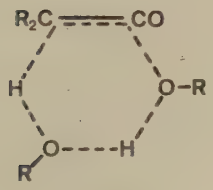
3.4.6. Diskussion

Die für die Produktbildung in den Photolysen 3.4.2., 3.4.3. und 3.4.5.2. zu diskutierenden Reaktionswege sind in Schema 23 zusammengefaßt.

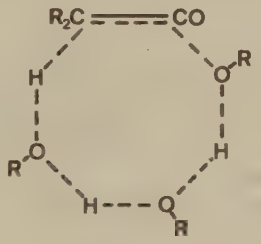
Die Beständigkeit des Ketens 79 gegenüber Methanol ist, verglichen mit den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Ketenen (20, 34, 44) , nur gering.
Offensichtlich vermindert der Ersatz einer Methylgruppe im Gerüst von 44 durch die CH_2-Brücke in 79, die ja auch zu einer größeren Starre des Gerüsts führt, die sterische Abschirmung der Ketengruppe ganz entscheidend. Sicherlich muß auch ein Effekt der erhöhten Ringspannung im bicyclischen Gerüst auf die Reaktivität der Ketengruppe diskutiert werden.

Angesichts dieser bei 79 festgestellten Verhältnisse ist im nachhinein eine Eignung der Ketene 71 und 74 (vgl. Einleitung zu 3.4.) für Bestrahlungen in Methanol zu verneinen, auch wenn die Synthese dieser Ketene noch auf anderem Wege gelingen sollte.

Wegen der erhöhten Reaktivität von 79 gegenüber Methanol kann die Addition von Methanol an 79 zu den Estern 87 und 88 , im Dunkeln die einzige Reaktion in diesem Medium, auch bei Bestrahlung und tiefen Temperaturen mit den Photoreaktionen von 79 konkurrieren.
Die bevorzugte Bildung des endo - Esters 87 ist verständlich, wenn man von einem Verlauf der Reaktion über einen zyklischen Übergangszustand 94 oder 95 ausgeht, wie er in der Literatur[21] für die Addition von Alkoholen an Ketene vorgeschlagen wird.



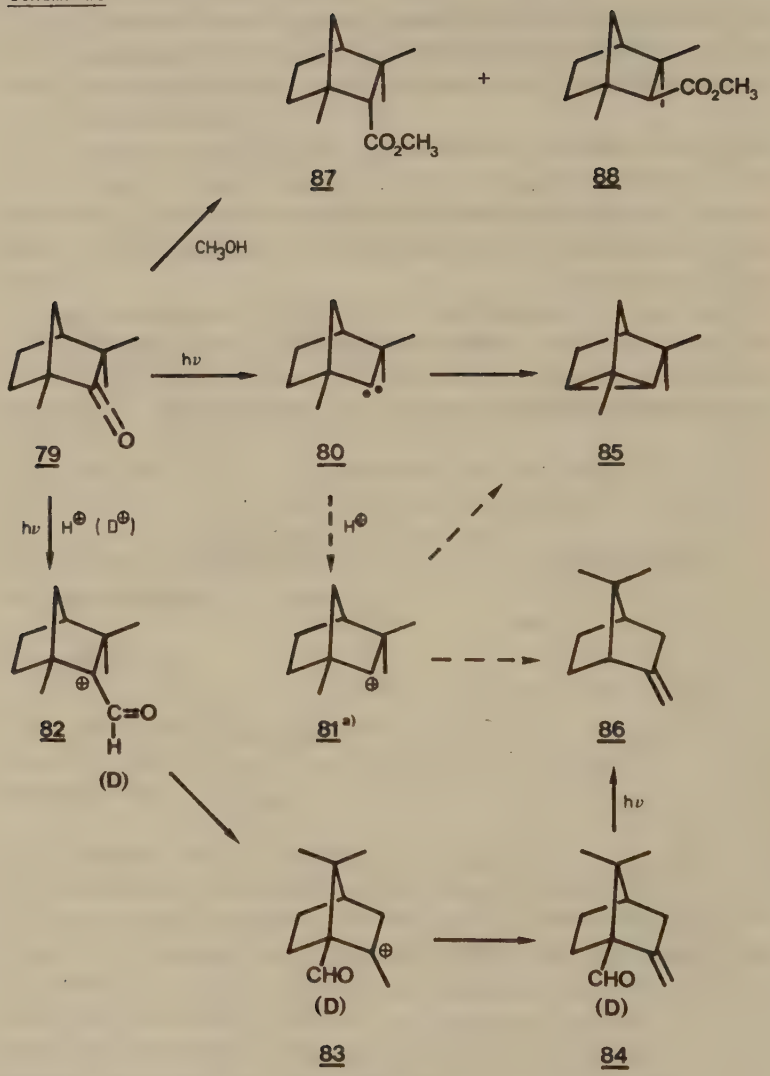
94



95

Ausbildung von 94 oder 95 an der sterisch günstigeren exo - Seite von 79 sollte zum endo - Ester 87 führen.

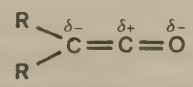
Schema 23



a) Mit der hier gezeichneten Strukturformel für 81 soll keine Aussage dazu gemacht werden, ob ein klassisches oder nicht-klassisches Kation zu erwarten ist.

Das Ergebnis der Bestrahlung von 79 in Pentan ist leicht zu verstehen :
Aus 79 wird das Carben 80 gebildet, das durch Insertion in eine C - H - Bindung an C - 6 zum Cyclofenchen 85 abreagiert.
Wie bei anderen strukturell verwandten Systemen[70] bleibt ein Angriff auf die benachbarte Methylgruppe aus. So fanden Berson und Bergman[70] bei Thermolysen der Na - Salze von endo-3- und exo-3-Methylnorbornanon-tosylhydrazon als einziges Hauptprodukt 3 - Methylnortricyclen , während die aus dem Angriff an die Methylgruppe zu erwartenden Tricyclen nicht gefunden wurden. In diesem Zusammenhang ist ferner interessant, daß Generierung des unsubstituierten 2-Norbornanylidens aus dem Tosylhydrazon 99,5 % Nortricyclen und nur 0,5 % Norbornen liefert[71].

Die Bildung von 85 bei der Bestrahlung des Ketens 79 in Methanol verläuft wie in Pentan über das Carben 80; wie beim Keten 44 macht aber die Carbenreaktion in Methanol nur einen Teil des Reaktionsgeschehens aus.
Zur Erklärung des Entstehens von Aldehyd 84 ist das Ergebnis der Bestrahlung in CH_3OD entscheidend. Der dann entstehende Aldehyd ist in Aldehyd - H - Position vollständig deuteriert. Damit ist eine intramolekulare Photoisomerisierung 79 → 84 auszuschließen.
Stattdessen wird hier der folgende, bisher unbekannte Reaktionsverlauf vorgeschlagen :
Das Keten 79 wird im angeregten Zustand am Carbonyl - Kohlenstoff zum Carbeniumion 82 protoniert, das durch Alkylverschiebung in 83 übergeht. 83 stabilisiert sich durch Eliminierung eines Protons zu 84.
Aus der Chemie der Ketene[21] ebenso wie aus theoretischen Berechnungen[72,73] ergibt sich für ein Keten im Grundzustand folgende Verteilung der Polaritäten :



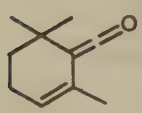
Theoretische Berechnungen[72,74] für den unsubstituierten Grundkörper sagen jedoch voraus, daß es in einigen angeregten Zuständen zu einer Umkehrung der Polaritäten kommt.
Die Möglichkeit einer Protonierung am Carbonyl - C ist daher nicht von vornherein von der Hand zu weisen.
Die Umlagerung des α - Formylcarbeniumions 82 nach 83 hat eine gewisse Analogie zu den von Creary[75] gefundenen Umlagerungen von α - Ketocarbeniumionen im Norbornylsystem.
Die ausschließliche Bildung von 84 bei der Eliminierung aus 83 kann damit erklärt werden, daß einerseits wie beim Keten 44 das durch Protonierung des Ketens entstandene Methanolat so leicht reprotoniert werden kann und andererseits hier 83 auch das thermodynamisch stabilere[53] der zwei möglichen Alkene ist.

Wie die Bestrahlung von 84 in Methanol zeigt, ist dieser Aldehyd unter Photolysebedingungen bedeutend beständiger als die in 3.3.5. untersuchten Aldehyde 50 und 51, weshalb er im Gegensatz zu letzteren auch überhaupt als nennenswertes Photoprodukt in Erscheinung tritt.
Dies ist verständlich : Die besondere Instabilität des 1-Norbornylradikals ist aus der Literatur wohlbekannt[76,77], u.a. aus der Untersuchung entsprechender Photodecarbonylierungen; wegen der Brückenkopfposition der Aldehydfunktion ist auch eine Erleichterung der Photodecarbonylierung durch die allylständige Doppelbindung nicht zu erwarten. Dementsprechend bildet die Photodecarbonylierung von 84 nach 86 offensichtlich auch nur den geringeren Teil der bei Bestrahlung von 84 in Methanol auftretenden Photoreaktionen.
Dies steht im Einklang mit dem von Baggiolini, Hamlow und Schaffner[54] gefundenen Ergebnis der Bestrahlung von 7-Methylen-bicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd in Isopropanol. Auch in diesem Fall ist die Photodecarbonylierung nur Nebenreaktion.

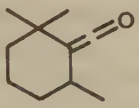
Die Bildung von 86 als Nebenprodukt der Photolyse kann durch Photodecarbonylierung von 84 erklärt werden. Eine Bildung von 86 aus dem Carbeniumion 81 ist angesichts des Fehlens der anderen Carbeniumionenprodukte (3.4.4.) unwahrscheinlich.

4. Zusammenfassung

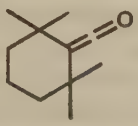
Es wurden vier sterisch gehinderte Ketene synthetisiert, die die im Abschnitt 2. genannten Voraussetzungen erfüllen :
20, 34, 44 und 79.



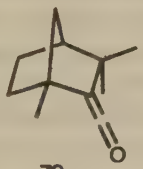
20



34



44



79

Die Ketene waren gaschromatographisch abtrennbar und daher in sehr reiner Form zu erhalten.
Ihre Beständigkeit in Methanol ist vor allem abhängig von der sterischen Abschirmung der Ketenfunktion durch die benachbarten Gruppen und bei 79 am geringsten.

Bestrahlung der Ketene in Pentan lieferte die entsprechenden Carbene :
Bei 34, 44 und 79 entstanden die aus dem Carben zu erwartenden intramolekularen Einschiebungsprodukte; bei 20 fand man ein Spektrum hochsiedender Produkte, die aus der Reaktion des Carbens mit 20 stammen müssen.

Bestrahlung der Ketene in Methanol und z.T. in weiteren protischen Lösungsmitteln führte je nach System zu unterschiedlichen Resultaten :
Aus 20 erhielt man ausschließlich die bei der Protonierung des Carbens und nachfolgender Substitution des Allylkations zu erwartenden Ether.
Bei 34 war das Reaktionsgeschehen in Pentan und Methanol gleich : Bildung des Carbens und Insertion in die benachbarte C - H - Bindung (Olefinbildung).

79 lieferte einerseits das Carben und hieraus ein Insertionsprodukt; konkurrierend dazu fand eine bisher nicht bekannte Photoprotonierung des Ketens am Carbonyl - C mit anschließender Alkylverschiebung und Eliminierung zu einem β,γ - ungesättigten Aldehyd statt.
Im Falle von 44 fand man ebenfalls durch verschiedene Zwischenstufen und konkurrierende Reaktionswege zu erklärende Produkte: Das Auftreten des bei der Photolyse in Pentan erhaltenen Insertionsprodukts bewies die Bildung des Carbens.
Das gleichzeitige Entstehen dreier Alkene, deren Molekülgerüst formal durch 1,2 - Methylverschiebung aus dem Gerüst von 44 hervorgeht, konnte auf zwei Arten interpretiert werden :
a) Protonierung des Carbens, im so gebildeten Carbeniumion 1,2 - Methylverschiebung und Eliminierung.
b) Ketenprotonierung, Umlagerung und Eliminierung im Sinne der entsprechenden Reaktion von 79 sowie nachfolgende Photodecarbonylierung der entstandenen β,γ - ungesättigten Aldehyde.
In Gesamtwürdigung der Argumente wurde Reaktionsweg b) der Vorzug gegeben.

Warum es lediglich bei 79 und wahrscheinlich 44 zu einer Photoprotonierung des Ketens kommt, nicht aber bei 20 und 34, ist noch unklar. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Bei den in dieser Arbeit generierten einfachen Alkylcarbenen (aus 34, 44, 79) war eine Carbenprotonierung entweder auszuschließen (34, 79) oder nicht wahrscheinlich (44). Das aus 20 erhaltene Vinylcarben wurde hingegen in den entsprechenden Medien protoniert. Dieses Verhalten reiht sich ein in die aus der Literatur bekannten Beispiele : Wenn man die Befunde von Tise und Kropp[13] ausnimmt, fand sich eine Protonierungsreaktion bei Vinylcarbenen[9,10], Carbenen mit einer Doppelbindung in Homoallylstellung[4-7] oder Arylcarbenen[3,14a]. Solche Strukturen haben möglicherweise eine erhöhte Nucleophilie des Carbens zur Folge[78].

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

5. Geräte, Betriebsbedingungen, Auswertung von Chromatogrammen und Spektren

5.1. Gaschromatographie (GC)

5.1.1. Analytische Gaschromatographie

Geräte:	Perkin-Elmer F-2o und F-22
Trägergas:	Stickstoff, Eingangsdruck o,4 - 2,o atm
Durchfluß:	ca. 1 ml/min
Teilerverhältnis:	1 : 15o bis 1 : 2oo
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulentemp.(S.):	Angegeben bei den einzelnen Trennungen
Injektortemp.:	2o - 6o°C über S.
Säulen:	Glaskapillarsäulen, Durchmesser o,2o - o,38 mm
	38 m, 4o m, 84 m, 85 m OV1o1
	49 m, 84 m, 98 m, 113 m Polypropylenglykol (PPG)
	1o m, 2o m, 25,5 m, 3o,5 m, 4o m, 5o m Marlophen 814 (M 814)
	39 m, 42 m, 75 m, 84 m, 14o m Carbowax (CW)
	132,5 m SP 1ooo

Auswertung der Gaschromatogramme:
Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben und/oder nach präparativer Abtrennung durch Spektren.
Retentionszeiten sind angegeben in Sekunden (") vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum.
Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks im Gaschromatogramm bestimmt; zur Ermittlung der Peakflächen wurden folgende elektronischen Integratoren eingesetzt:

- Hewlett-Packard HP 337o/1 B
- Infotronics CRS 2o8
- Perkin-Elmer Minigrator M-2
- Dialog 3o8 Computing Integrator
- Varian Aerograph Modell 485

Absolutausbeuten wurden ermittelt durch Vergleich der Produkt-Peakflächen mit der Fläche eines in genau bekannter Menge der zu analysierenden Lösung zugesetzten inneren Standards. Wo die Reaktionsmischung vor der Analyse einer Aufarbeitung unterworfen wurde, gab man den Standard vor der Aufarbeitung hinzu. Bei Verwendung nicht isomerer Standardsubstanzen wurden die Ergebnisse um einen jeweils aus Eichansätzen ermittelten Faktor korrigiert.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie

Geräte:	Varian Aerograph 9o-P und 92o
Trägergas:	Helium
Durchfluß:	1oo ml/min
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Säulentemp.(S.):	Angegeben bei den einzelnen Trennungen
Detektortemp.:	2o - 5o°C über S.
Injektortemp.:	2o - 5o°C über S.
Säulen:	Gepackte Stahl- oder Glassäulen, Durchmesser 6 od. 9 mm
a) Stahlsäulen:	2 m SE 3o
	6 m DC 2oo
	6 m Marlophen 814
	6 m Carbowax
b) Glassäulen:	1,6 m SE 3o
	1 m Marlophen 814
	4,1 m Marlophen 814

Retentionszeiten sind angegeben in Minuten (') von der Einspritzung bis zum Beginn des Peaks.

5.2. Destillation

Zur destillativen Abtrennung des Aldehyds 41 wurde das Spaltrohr-System HMS 5oo der Fa. Fischer eingesetzt.

5.3. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer 257 Gitterspektrophotometer
Bereich: 625 - 4ooo cm^{-1}

Von Festkörpern und Flüssigkeiten wurden ca. 5 - 1o %ige Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln (CCl_4, $CHCl_3$) gemessen. Einige Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten in Reinsubstanz gemessen.
Die Bandenlagen sind in cm^{-1} angegeben, die Form und Intensität der Banden wurde durch folgende Symbole gekennzeichnet:
"s" für Bande hoher Intensität
"m" für Bande mittlerer Intensität
"w" für Bande geringer Intensität
"br" für breite Bande
"sh" für Bandenschulter

5.4. ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Geräte: Varian T-6o und Varian A-6o D (beide 6o MHz)
Bruker HFX-9o (9o MHz)
Bruker WM-25o (25o MHz)

Als Lösungsmittel dienten (jeweils angegeben) CCl_4, $CDCl_3$ und C_6D_6, als innerer Standard (sofern nicht anders angegeben) Tetramethylsilan (TMS).
Die chemischen Verschiebungen wurden in δ-Werten, bezogen auf TMS, angegeben.

Die Multiplizität bzw. Form der Signale wurde durch folgende Abkürzungen charakterisiert:

"s" Singulett
"d" Dublett
"t" Triplett
"q" Quartett
"m" Multiplett
"c" komplexes Signal, d.h. mehrere Signale überlagert, ohne daß die Einzelsignale noch deutlich auszumachen sind.

5.5. Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5 ,
bei der GC-MS-Kopplung Kombination von
Varian MAT CH 5 mit Perkin-Elmer F-2o.

5.6. Schmelzpunktbestimmung (Schmp.)

Die Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktapparatur der Fa. Büchi (nach Dr. Tottoli) bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

5.7. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz in Kronach ausgeführt.

5.8. Photolysen

Für Photolysen wurden 2 verschiedene Apparaturen verwendet, die aber beide mit einem Hg-Hochdruckbrenner (TQ 15o, 15o W, Quarzlampen-

gesellschaft Hanau) bestückt waren.
Apparatur A: Der Brenner steckte in einem Umwandungsrohr aus Quarz (Durchmesser 2,7 cm), das durch einen Kühlmantel aus Quarz (Durchmesser 3,9 cm) mit Wasser gekühlt wurde. Auf den Mantel war in der Höhe des Brenners ein Ringgefäß aus Quarz aufgesteckt, das die Photolysenlösung aufnahm (Innendurchmesser 4,2 cm, Außendurchmesser 5,5 cm, Fassungsvermögen 26 ml); der eine Ausgang des Ringgefäßes war mit einem Septum verschlossen, der andere mit einem Trockenrohr (Silicagel), hier konnte bei Bedarf auch ein Azotometer angeschlossen werden.
Während der Bestrahlung war die gesamte Vorrichtung bis zur Oberkante des Ringgefäßes in ein Wasser-Kühlbad ($10^{o}C$) getaucht.
Wenn zu Filterungszwecken das Umwandungsrohr aus Quarz gegen eines aus Pyrexglas vertauscht wurde, ist dies im folgenden jeweils angegeben .
Apparatur B: Der Brenner steckte in einem Thermostatengefäß aus Quarz (6 cm Durchmesser) und wurde durch Druckluft gekühlt. Auf das Thermostatengefäß war in Höhe des Brenners ein Ringgefäß aus Quarz (Innendurchmesser 6,8 cm, Außendurchmesser 8,6 cm, Fassungsvermögen 45 ml) aufgesteckt; für seine Ausgänge galt das oben Gesagte. Zur Vorkühlung und Bestrahlung wurde die gesamte Vorrichtung bis zur Oberkante des Ringgefäßes in das Kühlbad eines Kryostaten getaucht (Methanol, $-60^{o}C$).

5.9. Elektrolysen

Als Elektroden wurden 2 Platin-Bleche von je 3 mal 2,5 cm Fläche benutzt, Abstand 1,5 cm. Sie waren an einen Gleichrichter angeschlossen, der die Spannung in kurzen Zeitabständen selbsttätig umpolte. Die Elektroden wurden bis zu ihrer Oberkante in die Elektrolysenlösung getaucht, die sich in einem Becherglas befand und mit Magnetrührer gerührt wurde. Gekühlt wurde mit einem Eisbad. Der Volumenverlust der Elektrolysenlösung durch Verdunstung wurde ausgeglichen.

6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

6.1. 2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 2o

6.1.1. (Z- u. E-)Geraniumsäure 17

Ein Gemisch von Z- und E-Geraniumsäure wurde aus handelsüblichem Citral (Riedel de Häen 98/1oo %) durch Oxidation mit Ag_2O nach der Vorschrift von Bernhauer und Forster[24] dargestellt.
Ansatz: 3o g Citral (o,2o mol)
Ausbeute: 31,6 g Geraniumsäure als dunkelgelbes Öl (o,19 mol, 95 % d.Th.)

Das IR-Spektrum stimmte mit den Literaturangaben überein.[79]

In zwei Ansätzen wurden insgesamt 95 g Substanz hergestellt.

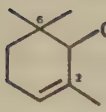
6.1.2. α-Cyclogeraniumsäure 18

α-Cyclogeraniumsäure wurde aus einem Gemisch von Z- und E-Geraniumsäure durch Zyklisierung in $HCOOH/H_2SO_4$ nach der Vorschrift von Bernhauer und Forster[24] dargestellt.
Ansatz: 33 g Geraniumsäure (o,2o mol)
Ausbeute: 23,1 g rohe α-Cyclogeraniumsäure als brauner Festkörper (o,14 mol; 7o % d.Th, 7o % d. Lit.)
Schmp.: 92 - 94°C.

Viermaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (4 : 1) ergab 15,8 g farbloses Material vom Schmelzpunkt 1o1,5 - 1o3°C. Dieses wurde für die weiteren Synthesen verwendet.

Schmp. der reinen α-Cyclogeraniumsäure laut Literatur[24]: 1o6°C.

Das IR-Spektrum der Substanz entsprach den Literaturangaben[80].



NMR ($CDCl_3$):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	0,92	s	3 H	6-CH_3
	1,02	s	3 H	6-CH_3
	1,1-2,3	c	4 H	Methylen-H
	1,6-1,76	s,breit	3 H	2-CH_3
	2,58	s,breit	1 H	α-Carboxyl-H
	5,48-5,70	m	1 H	Vinyl-H
	11,43	s	1 H	Säure-H

In 3 Ansätzen wurden insgesamt 40 g Substanz dargestellt.

6.1.3. α-Cyclogeraniumsäurechlorid 19

α-Cyclogeraniumsäurechlorid wurde aus α-Cyclogeraniumsäure nach der Vorschrift von Wuest, Madonik und Gordon[23] dargestellt.
Ansatz: 4,14 g α-Cyclogeraniumsäure (24,6 mmol)
Ausbeute: 3,34 g α-Cyclogeraniumsäurechlorid als blaßgelbe Flüssigkeit (17,9 mmol; 72,8 % d.Th, 82,7 % d. Lit.[23])
$Kp._g$: 85°C Lit. : $Kp._{12}$ 87-88°C
$Kp._{0,6}$ 44-47°C

IR (Film): 3020,sh,w/2950,sh,s/2915,s/2870,sh,m/1778,s/1680,w/1640,w/1445,m/1390,w/1385,w/1368,m/1345,w/1310,w/1280,w/1255,w/1200,w/1178,w/1140,w/1109,w/1077,w/1053,w/1038,w/1010,m/995,w/973,s/938,w/895,w/875,sh,w/823,s/772,s/733,s/650,m.

Das NMR-Spektrum entsprach den Literaturangaben[23].

In 3 Ansätzen wurden 13,3 g Substanz hergestellt.

6.1.4. 2,6,6-Trimethyl-1-carbonyl-2-cyclohexen 2o

Die Literaturvorschrift von Wuest, Madonik und Gordon[23] wurde leicht abgeändert verwendet.
Eine Lösung aus 5,17 g α-Cyclogeraniumsäurechlorid (27,7 mmol), 3,34 g Triethylamin (32,9 mmol, über KOH getrocknet und von CaH_2 abdestilliert, farblos) und 4o ml wasserfreiem Benzol (Merck) wurde in einer 11o ml Pyrex-Ampulle unter N_2 abgeschmolzen und 8,5 h bei 14o°C erhitzt.
Durch Absaugen (unter N_2) trennte man den weißen Rückstand von der kräftig gelben Lösung, die vorsichtig am Rotavapor eingeengt wurde. Dem IR-Spektrum der konzentrierten Lösung war zu entnehmen, daß das Säurechlorid vollständig umgesetzt war.
Das reine Keten wurde aus der Lösung durch präparative Gaschromatographie (2 m SE 3o; S. 1oo°C; 4') isoliert.
Ausbeute: o,94 g Keten 2o als gelbe Flüssigkeit (22,4 % d. Th., 36 % d.Lit.[23], dort allerdings nur kurzwegdestilliert)
Analyt. GC (4o m Marlophen 814, S. 75°C, 567"): 99,2 % rein.

IR (CCl_4): 3o25,w/2955,s/2915,s/287o,sh,m/284o,m/2o8o,s/2o3o,w/197o,w/174o,w/172o,w/164o,w/1448,m/1435,m/1383,m/1362,m/1335,w/13oo,w/1276,w/1245,w/1198,m/117o,w/112o,w/1o7o,w/1o2o,w/965,w/94o,w/93o,w/865,w/67o,w.

Das NMR-Spektrum entsprach den Literaturangaben[23].

6.2. Photolysen des Ketens 2o und Referenzversuche

6.2.1. Bestrahlung des Ketens 2o in aprotischen Lösungsmitteln

4o mg frisch abgetrenntes Keten 2o (o,27 mmol) wurden in 6 ml wasserfreiem Pentan (Merck p.a.) gelöst (o,o45 m-Lösung).

Man bestrahlte diese Lösung in der Apparatur A 12' lang. Nach 3' und 6' Bestrahlungszeit wurden Proben gezogen. Der gleiche Ansatz wurde mit wasserfreiem Cyclopentan (Uvasol Merck) wiederholt.

Das Reaktionsergebnis wurde gaschromatographisch analysiert. Einspritzung auf einer nach Siedepunkten trennenden Säule bei niedrigen Temperaturen (38 m OV 101, S. 70°C) zeigte, daß bei den Bestrahlungen offenbar keine Kohlenwasserstoffe des Kohlenstoffgerüsts von Keten 20 entstanden waren, d.h. Produkte mit niedrigerem Siedepunkt als das Keten selbst.

Statt dessen zeigte die Analyse der Photolysemischungen auf derselben Säule bei 140°C, daß ein kompliziertes Spektrum hochsiedender Produkte entstanden war. Die Produktverteilung war bei beiden Photolysen ähnlich; allerdings schien die Photostabilität der Produkte in Cyclopentan geringer zu sein. In der untenstehenden Tabelle sind folgende Produktverteilungen aufgeführt:

a) Bestrahlung in Pentan bei 6' Dauer; Relativumsatz an Keten lt. GC: 80,4 %
b) Bestrahlung in Cyclopentan bei 3' Dauer; Relativumsatz an Keten lt. GC: 37,3 %
c) Bestrahlung in Cyclopentan bei 6' Dauer; Relativumsatz an Keten lt. GC: 71,5 %

Bei a) und b) sind alle GC-erfaßten Photoprodukte = 100 gesetzt, bei c) aus Vergleichbarkeitsgründen = 78,3 %; d.h. der Wert für das Produkt bei 5916" in der Bestrahlung a) wurde von 100 % abgezogen. Die Zahlen der ersten Zeile sind die Retentionszeiten in sec. auf 38 m OV 101 bei S. 140°C.

	969	1109	1122	1328	1485	1502	1515	1648	1670	1772	1827	1965	2120	2480	2585	5916
a)	1,0	1,1	32,5	4,3	1,3	2,7	1,2	1,9	4,8	3,0	19,5	1,1	0,9	1,1	1,6	21,7
b)	0,7	0,9	30,9	4,3	1,4	2,6	-	1,2	4,5	2,4	14,5	3,1	2,6	0,6	2,2	27,8
c)	0,7	2,9	27,1	6,1	1,3	2,6	-	3,3	4,6	0,3	8,4	6,9	6,6	1,4	-	-

Versuche, das aus dem Keten entstehende Carben mit einem olefinischen Substrat abzufangen, wurden unternommen mit Cyclohexen, Cyclopenten und Z-4-Methyl-2-penten.
Die ersten beiden erwiesen sich als ungeeignet, da schon die Bestrahlung des Olefins selbst (möglicherweise wegen darin enthaltener Verunreinigungen) zahlreiche Produkte lieferte.
Eine Bestrahlung des Ketens in Z-4-Methyl-2-penten (gleicher Ansatz wie oben) lieferte das selbe Produktspektrum wie die Versuche in Cyclopentan und Pentan.

6.2.2. Bestrahlung des Ketens 2o in Methanol

53 mg Keten (o,35 mmol) wurden in 17,5 ml abs. Methanol gelöst (o,o2 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 6,5 min ließ sich durch gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung kein Keten mehr nachweisen.
Es entstanden 6-Methoxy-1,5,5-trimethyl-1-cyclohexen 23 und 6-Methoxy-1,3,3-trimethyl-1-cyclohexen 24 im Verhältnis 1,4 : 1 mit einer Absolutausbeute von 62 % (Standard: Cyclooctylmethylether).
α-Cyclogeraniumsäuremethylester 29 wurde nicht gefunden.
Die bei der Bestrahlung des Ketens 2o in aprotischen Lösungsmitteln (6.2.1.) nachgewiesenen hochsiedenden Produkte wurden ebenfalls nicht gefunden.
In Spuren entstandene Nebenprodukte (siehe Tabelle analyt. GC) konnten als Sekundärprodukte gedeutet werden (s.u.).
Zur Identifizierung und Charakterisierung von 23 und 24 wurden mehrere Bestrahlungen durchgeführt, die Produkte durch Ausschütteln des Methanols mit Wasser in Diethylether überführt, die ether. Lösung eingeengt und die Methylether am präparativen Gaschromatographen abgetrennt.

Analyt. GC (4o m Marlophen, S. 6o°C):
Photolyse 6,5'; alle GC-erfaßten Produkte = 1oo %

Substanz	Retentionszeit	Relativausbeute %
Sek.prod. I	413"	1,o
Sek.prod. II	498"	o,3
24	583"	39,9
23	616"	56,2
Sek.prod.III	1o66"	2,6
2o	67o"	
Cyclooctyl-methylether	1o71"	
29	2593"	

Präp. GC (6 m Marlophen 814, S. 135°C):
24: 31,5'; 99,5 % rein nach GC
23: 35' ; 98 % rein nach GC (Verunreinigung durch das andere Isomere)

IR von 24 (CCl_4): 295o,s/293o,s/286o,m/2815,m/147o,m/145o,m/144o,sh/1372,m/136o,m/1353,m/1335,w/123o,w/121o,w/1195,m/119o,m/1148,m/114o,m/11oo,s/1o85,s/1o42,w/1o29,m/982,w/958,m/925,w/892,w/878,w/86o,w

IR von 23 (CCl_4): 3o2o,sh/296o,sh/29o8,s/285o,sh/282o,m/1472,m/145o,m/1382,m/1372,w/136o,m/1355,sh/1335,w/1185,m/113o,m/1o95,s/1o25,m/97o,m/945,m/9o5,w/881,w/85o,w

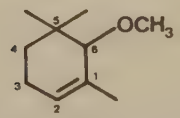
NMR von 24 (CCl_4); 9o MHz-Spektrum:

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,93	s	3 H	3 - CH_3
o,99	s	3 H	3 - CH_3
1,12-1,85	c	4 H	4,5 - CH_2
1,61-1,71	m,schmal	3 H	1 - CH_3
3,28	s	3 H	OCH_3
3,31-3,44	t,J=4,5Hz	1 H	6 - H
5,o9-5,18	m,schmal	1 H	Vinyl-H

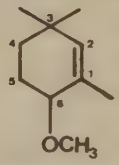
NMR von 23 (CCl_4); 90 MHz-Spektrum:

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
0,91	s	3 H	5 - CH_3
0,94	s	3 H	5 - CH_3
1,12-1,69	m	2 H	4 - CH_2
1,69-1,78	m,schmal	3 H	1 - CH_3
1,82-2,09	m	2 H	3 - CH_2
2,9-2,99	m,schmal	1 H	6 - H
3,43	s	3 H	OCH_3
5,24-5,39	m	1 H	Vinyl-H

Die NMR-Spektren von 23 und 24 sind auf den beiden folgenden Seiten abgebildet.



23



24

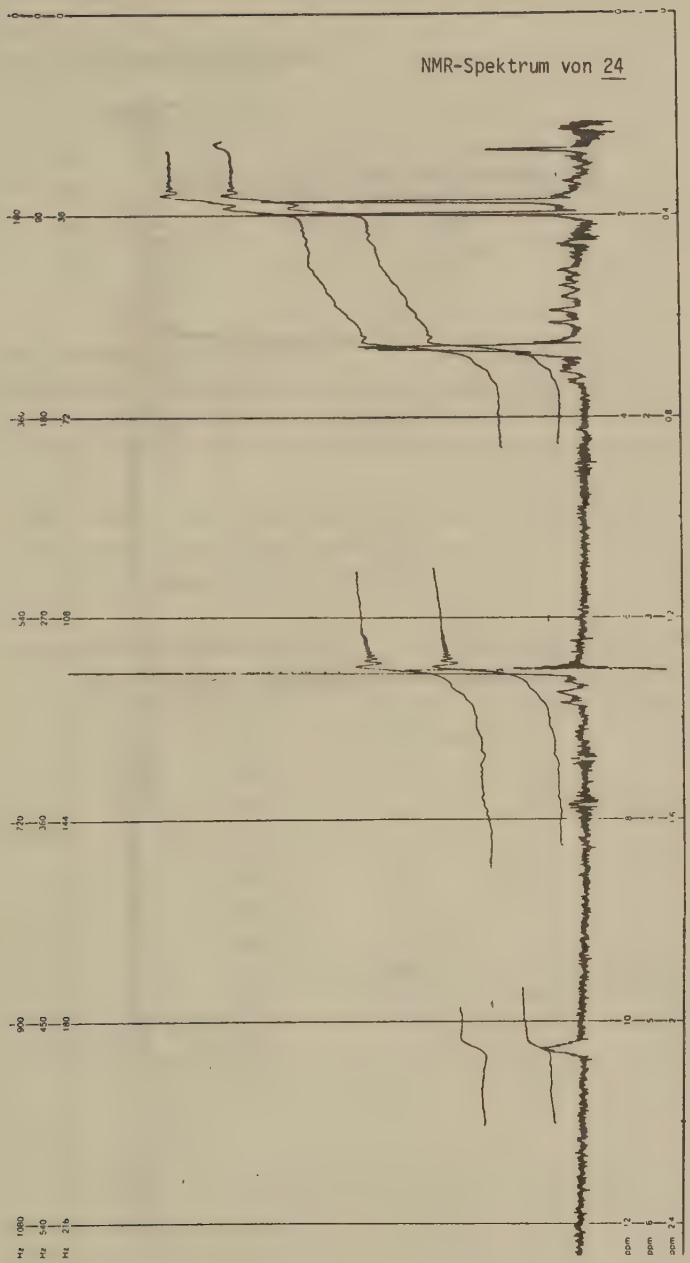
Die Zuordnung der Signale und die Identifizierung der beiden Isomeren nach ihren NMR-Daten erfolgte in Anlehnung an die in der Lit. angegebenen NMR-Daten der entsprechenden isomeren Acetate[25].

Die wichtigsten Argumente :

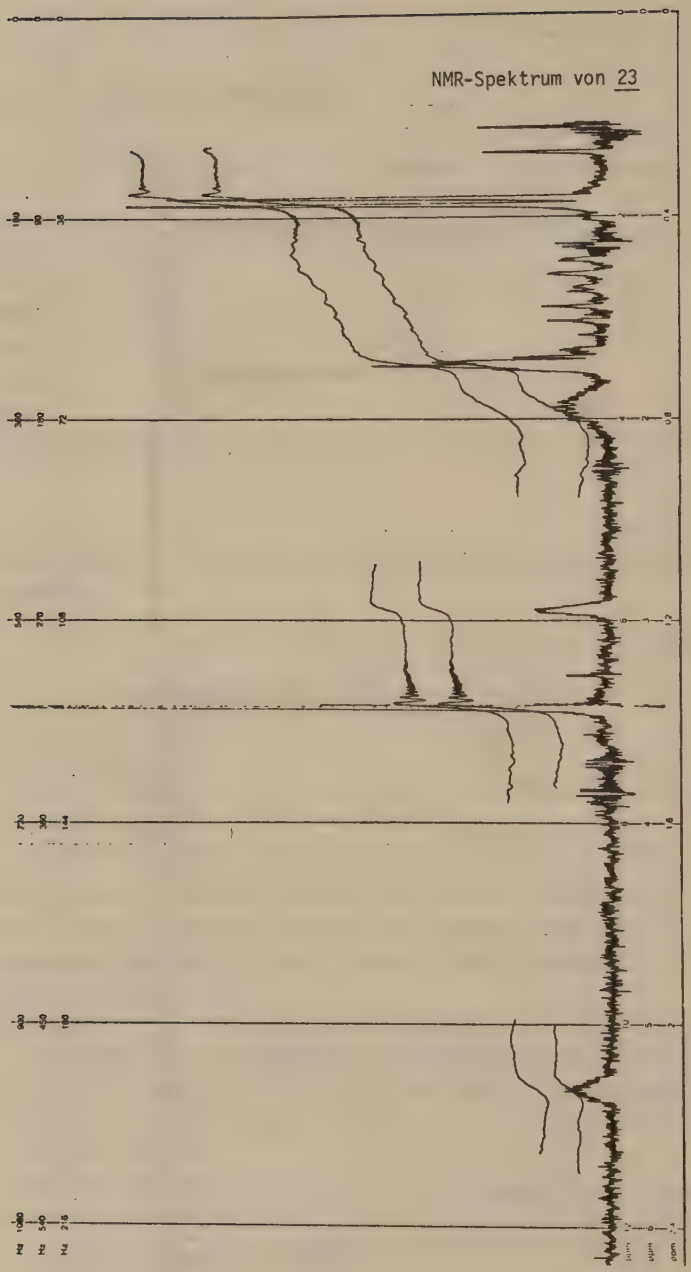
a) Das Signal des Vinylprotons ist in 24 bedeutend schmaler als in 23, da nur bei letzterem eine vicinale Kopplung auftritt.

b) Das Signal des 6 - H ist nur in 24 zum Triplett aufgespalten, da es zwei Methylenprotonen benachbart ist; in 23 finden wir ein breites Singulett.

c) Zwei Methylenprotonen von 23 (3 - CH_2) finden sich bei tieferem Feld als die von 24, weil sie einer Doppelbindung und nicht nur einer Methoxygruppe benachbart sind.


NMR-Spektrum von 24
Hz 1080 540 216
ppm 12 6 24

NMR-Spektrum von 23



Elementaranalysen: $C_{10}H_{18}O$ (154,3)

23: ber.: C = 77,87 H = 11,76 O = 1o,37
gef.: C = 77,79 H = 11,64 O = 1o,57

24: ber.: C = 77,87 H = 11,76 O = 1o,37
gef.: C = 77,85 H = 11,86 O = 1o,29

Photostabilität der Produkte:

a) Die o.a.Rk.-Mischung wurde insgesamt 62' bestrahlt und die Zusammensetzung nach e. Bestrahlungsdauer von 15' und 62' nochmals gaschromatographisch analysiert (GC-Säule und Bedingungen wie oben).

Die folgende Tabelle gibt die Produktverteilung wieder (nicht identifizierte Sekundärprodukte mit römischen Ziffern bezeichnet, sämtliche GC-erfaßten Produkte = 1oo %)

Substanz	Retentionszeit	Relativausbeuten (%) bei einer Bestrahlung von		
		6,5'	15'	62'
IV	352"	-	-	1,4
V	366"	-	-	o,7
I	413"	1,o	3,9	26,4
VI	474"	-	-	4,9
II	498"	o,3	1,8	11,9
VII	566"	-	-	1,1
24	583"	39,9	32,6	17,8
23	616"	56,2	41,7	8,2
III	1o66"	2,6	18,3	9,8
VIII	1o94"	-	o,3	7,5
IX	1277"	-	1,4	1o,4

Neben dem Auftreten zahlreicher Sekundär- oder Tertiärprodukte bei langer Bestrahlung ist bemerkenswert, daß sich das Mengenverhältnis der beiden Methylether ändert:

	6,5'	15'	62'
23 : 24	1,4 : 1	1,3 : 1	o,5 : 1

b) Um zu überprüfen, ob bei der Bestrahlung eine Isomerisierung 23 → 24 auftritt, wurde ein Gemisch aus 93,6 % 23 und 6,4 % 24 in Methanol analog zu o.a. Vorschrift bestrahlt, der Mischung zu verschiedenen Bestrahlungszeiten Proben entnommen und ihr Gehalt an beiden Ethern unter Benutzung des Standards Cyclooctylmethylether in der geschilderten Weise bestimmt.

Eingesetzte Menge: 8,3 mg (o,o5 mmol) in 4 ml abs. MeOH (o,o125 m-Lösung)

Die Tabelle zeigt in der 2. Spalte das sich ändernde Verhältnis der beiden Ether und in der 3. Spalte den mit Standard bestimmten Absolutgehalt an beiden Ethern, wobei der Gesamtgehalt an beiden Ethern vor der Bestrahlung dem Wert 1oo entspricht.

Bestrahlungszeit	23 : 24	23	24
0'	14,6 : 1	93,6	6,4
6,5'	11,5 : 1	65,1	5,7
16'	6,9 : 1	33,1	5,o

Eine Isomerisierung 23→24 war also nicht nachzuweisen, wohl aber eine unterschiedliche Photostabilität der beiden Ether.

Bestrahlung des Ketens 2o durch Pyrexglas:
Führte man die Photolyse des Ketens 2o in Methanol (Vorschrift siehe oben) mit einer Brennerumwandung aus Pyrexglas statt Quarzglas durch, so wurden als Produkte keine Methylether 23 und 24 ,sondern lediglich der auch im Dunkelversuch (6.2.3.) zu erhaltende Ester 29 gefunden (Bestimmung durch GC).

6.2.3. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 2o mit Methanol

48 mg Keten 2o (o,31 mmol) wurden in 16 ml abs. Methanol gelöst und im Dunkeln 38 h bei Zimmertemperatur gerührt.
Die Zusammensetzung der Mischung wurde dann gaschromatographisch analysiert.
Man fand 2,4 % Keten 2o, 91,4 % α-Cyclogeraniumsäuremethylester 29 und 6,8 % eines unbekannten Nebenprodukts.

Die Analyse wurde auf 2 unterschiedlichen GC-Säulen durchgeführt:
a) 4o m Marlophen 814, S. 75°C
b) 39 m Carbowax, S. 1o5°C

Substanz	Retentionszeit auf Säule	
	a)	b)
2o	563"	78o"
29	1965"	2265"
unbek.	2588"	297o"

Der Ester wurde durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe (6.2.4.) identifiziert.

6.2.4. α-Cyclogeraniumsäuremethylester 29

α-Cyclogeraniumsäure wurde nach dem üblichen Verfahren[81] mit Diazomethan verestert.

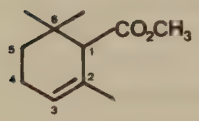
Ansatz: o,5 g Säure 18 (2,97 mmol)
Ausbeute: o,35 g Ester 29 als farbloses Öl (1,92 mmol; 64,6 % d. Th.)

Eine reine Probe des Esters erhielt man durch Abtrennung von Rohprodukt am präparativen GC (6 m Carbowax, S. 125°C, 35').

Analyt. GC (39 m Carbowax, S. 80°C, 4908") : 99,5 % rein.

Das IR-Spektrum entsprach den Literaturangaben[82].

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
0,95	s	6 H	6 - CH_3
1,10-1,70	m	2 H	5 - CH_2
1,53-1,72	s,breit	3 H	2 - CH_3
1,72-2,20	m	2 H	4 - CH_2
2,45-2,60	s,breit	1 H	1 - H
3,62	s	3 H	OCH_3
5,38-5,62	m	1 H	3 - H

6.2.5. Bestrahlung des Ketens 2o in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)

44,8 mg Keten 2o (0,30 mmol) wurden in 14,9 ml 2,2,2-Trifluorethanol (Ega-Chemie) gelöst und in Apparatur A sofort bestrahlt.
Zur gaschromatographischen Verfolgung der Reaktion wurden in kurzen Abständen Proben entnommen (Tabelle siehe unten) .
Nach 8 Minuten Bestrahlung war das Keten praktisch vollständig umgesetzt; als Hauptprodukte (93 % Relativausbeute) entstanden die isomeren Ether 1,5,5-Trimethyl-6-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclohexen 25 und 1,3,3-Trimethyl-6-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclohexen 26 im Verhältnis 1 : 1,3 und in einer Absolutausbeute von 50 % (Standard, geeicht: Decalin).
Als Nebenprodukt (7 %) fand man den aus der Reaktion des Ketens mit TFE zu erwartenden Ester 3o .
Bei längerer Bestrahlung (bis 20 min Bestrahlungsdauer) war als Sekundärreaktion eine Photoisomerisierung des Ethers 25 in den Ether 26 zu beobachten.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (6.2.6. und 6.2.1o) auf 3 GC-Säulen verschiedener Polarität :

	26	25	3o
38 m OV1o1, S. 65°C	1141"	1233"	3o23"
4o m Marlophen 814, S. 6o°C	729"	773"	2554"
84 m PPG, S. 125°C	1241"	13o2"	2616"

Photostabilität der Produkte:

a) Die Entwicklung der Relativ- und Absolutausbeuten (letztere in Klammern) bei einer 2o-minütigen Bestrahlung (1oo % Umsatz nach etwa 8 min) zeigt folgende Tabelle:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an			Verhältnis
	2o	26	25	3o	26 : 25
3'	43,4	3o,4 (16,3)	25,o (13,4)	1,2	1,22 : 1
6'	15,6	44,1 (25,1)	38,o (21,6)	2,3	1,16 : 1
8'	1,8	52,4 (29,6)	4o,9 (23,2)	4,9	1,28 : 1
1o'	-	53,2 (27,9)	39,8 (2o,9)	6,9	1,34 : 1
12'	-	68,o (34,2)	26,9 (13,5)	5,1	2,53 : 1
2o'	-	85,9 (48,6)	6,2 (2,9)	5,3	13,9 : 1

Die Probe 3' wurde sofort nach Entnahme auf die GC-Säule gespritzt; die übrigen Proben bis zur GC-Analyse in fl. N_2 aufbewahrt. Es fanden sich noch 2 Sekundärprodukte von insgesamt 2,6 % Produktanteil (2o'), bei niedrigen Bestrahlungszeiten traten sie nur als Spuren auf; sie wurden auch bei der Bestrahlung von 25 gefunden (s.u.).

b) Photoisomerisierung des Ethers 25 :

33,6 mg (o,15 mmol) eines Gemischs der Ether 25 und 26 im Verhältnis von etwa 9 : 1 wurden in 15,1 ml TFE gelöst (o,o1m-Lösung). Von der Lösung wurde eine Probe entnommen und der Rest 11 min in der Apparatur A bestrahlt. Die bestrahlte Probe enthielt lt. gaschromatograph. Analyse die Ether 25 und 26 nunmehr im Verhältnis 1 : 15,7.

Durch Zusatz von Standard zu Proben der bestrahlten und unbestrahlten Lösung und gaschromatographische Analyse stellte man fest, daß die Gesamtkonzentration an beiden Ethern in der Lösung etwa konstant geblieben war (ca. 95 % d. Ausgangskonz.). GC-Bedingungen wie oben, Standard Cyclooctylmethylether.

Bestrahlung des Ketens 2o durch Pyrexglas:
43,5 mg Keten 2o wurden in 14,5 ml TFE gelöst (o,o2 m-Lösung) und in der Apparatur A, aber durch eine Brenner-Ummantelung aus Pyrex-Glas 2o' bestrahlt.
Gaschromatographische Analyse zeigte vollständigen Umsatz des Ketens und das Entstehen des Esters 3o als einziges Produkt an.
(Vergleich der Retentionszeit mit der Dunkelreaktion, 6.2.6., auf 4o m Marlophen 814, S. 6o°C).

6.2.6. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 2o mit 2,2,2-Trifluorethanol

11 mg Keten 2o (o,o7 mmol) wurden in 1 ml TFE gelöst und 13o' bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluß gerührt.
Die gaschromatographische Analyse zeigte weitgehenden Umsatz des Ketens und das Auftreten eines Hauptprodukts (5,1 % Keten, 93,3 % Hauptprodukt, 1,6 % sonstige Produkte, Säule 4o m Marlophen 814, 6o°C).

In Analogie zum Versuch in Methanol (6.2.3.) wurde dieses Hauptprodukt als der Ester 3o aufgefaßt.
Eine weitergehende Identifizierung bzw. Charakterisierung wurde nicht durchgeführt.

6.2.7. Bestrahlung des Ketens 2o in Essigsäure/Natriumacetat

In 1o ml einer ca. o,9 m-Lösung von Natriumacetat in Eisessig (6,4 Gewichts%) wurden 3o,3 mg Keten (o,2 mmol) gelöst und sofort bestrahlt.
In definierten Zeitabständen wurden Proben entnommen, aufgeteilt und ohne bzw. mit Zusatz von Standardlösung (hier eine Lösung des Esters 29 in Eisessig von definierter Konzentration) wie folgt aufgearbeitet:
Die Probe wurde mit der 1ofachen Menge Wasser verdünnt, die wässrige Lösung mit 2 x 3 ml Ether extrahiert, die gesammelten Etherphasen einmal mit Wasser und einmal mit NaOH gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotavapor bei Normaldruck auf etwa o,5 ml eingeengt.

Gaschromatographische Untersuchung dieser ether. Lösung lieferte als Hauptprodukte 6-Acetoxy-1,5,5-trimethyl-1-cyclohexen 27 und 6-Acetoxy-1,3,3-trimethyl-1-cyclohexen 28 im Verhältnis von etwa 4 : 1 bei einer maximalen Absolutausbeute von etwa 18 %. Die Identifizierung der beiden Acetate erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitvergleich mit den Produkten der Elektrolyse 6.2.11. auf 3 Säulen verschiedener Polarität:

GC-Bed.	Ret.zeit von		
	27	28	N.pr.
85 m OV 101 S. 100°C	: 2145"	2124"	2082"
40 m M 814 S. 50°C	: 2674"	2741"	2802"
109m CW S. 100°C	: 1151"	1135"	1180"

Ein in geringfügiger Menge auftretendes Nebenprodukt (N.pr.) wurde nicht identifiziert. Vom Ausgangsprodukt 20 wurden im etherischen Extrakt der Reaktionslösung bei allen Versuchen nur Spuren gefunden.

Die Entwicklung der Absolutausbeute und Produktverhältnisse mit der Zeit bei 2 Bestrahlungen zeigen die folgenden Tabellen. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß die erzeugten Acetate nicht photostabil sind.

Bestrahlungszeit	Relativausbeuten (%) an				Absolutausbeuten (%) an Acetaten
	27	28	N.pr.	27 : 28	
3'	78,2	16,9	4,9	4,6: 1	12,6
8'	75,1	18,8	6,1	4,0: 1	17,6
15'	71,4	23,0	5,6	3,1: 1	9,7
38'	ca. 50	ca.50	-	1 : 1	1
2'	75,2	18,8	6,0	4,0: 1	nicht bestimmt
5,5'	71,9	19,1	9,0	3,8: 1	14,3

Acide Produkte:
Die niedrigen Absolutausbeuten an Acetaten legten nahe, den alkal. Extrakt der bei der Aufarbeitung der Photolysemischung anfallenden Etherphase auf (acide) Produkte zu untersuchen.
Hierzu wurden 166,1 mg Keten 20 (1,1 mmol) in 50 ml Natriumacetat / Eisessig wie beschrieben 8,5 min bestrahlt (0,022 m-Lösung).
Die Reaktionsmischung wurde darauf mit 100 ml Ether versetzt, die organ. Phase mit 2 mal 500 ml Wasser gewaschen und mit 3 mal 100 ml 5 %iger Natronlauge extrahiert. Der vereinigte alkalische Extrakt wurde mit konz. Schwefelsäure angesäuert und mit 3 mal 50 ml Ether ausgeschüttelt. Diesen etherischen Auszug trocknete man über $MgSO_4$ und engte ihn am Rotavapor auf wenige ml ein.
Die so abgetrennten sauren Produkte wurden nach der üblichen Vorschrift[81] mit etherischer Diazomethanlösung verestert und die erhaltene Mischung auf 3 analytischen Säulen gaschromatographisch untersucht.
Es wurden 3 Produkte gefunden, von denen eines durch Retentionszeitvergleich als α-Cyclogeraniumsäuremethylester 29 identifiziert wurde.

Retentionszeiten auf 3 analyt. GC-Säulen unterschiedlicher Polarität:

GC-Bed.	Retentionszeiten von		
	unbek. (22,9%)	29 (26,1%)	unbek. (51,0%)
40 m OV 101, S. 100°C	2778"	3018"	4252"
50 m M 814, S. 70°C	1687"	1992"	2751"
75 m CW, S. 100°C	1599"	1814"	2311"

Die Absolutausbeute an Ester 29 wurde durch Versetzen der ether. Lösung der Veresterungsprodukte mit einem abgemessenen Volumen einer definierten Lösung der Acetate 27 und 28 in Ether bestimmt.
Ergebnis: 6,9 % Absolutausbeute.

6.2.8. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 2o mit Essigsäure/ Natriumacetat

Um festzustellen, ob sich die neutralen Photoprodukte aus 6.2.7. auch ohne Bestrahlung bilden können, wurden 8o µl Keten in 3 ml Eisessig/Natriumacetat gelöst und unter Lichtabschluß bis zur Entfärbung der zu Beginn kräftig gelben Lösung gerührt (2 h, 45'). Diese Lösung wurde in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet und der etherische Extrakt gaschromatographisch analysiert. Die Relativausbeuten und Retentionszeiten zeigt folgende Tabelle:

GC-Bed.	Ret.Z. und Ausb. (%)				
4o m M 814, S. 7o°C	467"	499"	93o"	1167"	24o4"
	1,1	5,7	27,2	5,6	65,3

Unter diesen GC-Bedingungen haben die Produkte der Photolyse dagegen folgende Retentionszeiten:

27 und 28 : 1477" (ein Peak)
N.pr. : 153o"
Die Photolyseprodukte entstehen also im Dunkelversuch nicht.

6.2.9. Elektrolyse der α-Cyclogeraniumsäure 18 in Methanol

1,55 g α-Cyclogeraniumsäure (9,2 mmol) wurden in 3 ml getrocknetem Triethylamin und 74 ml absolutem Methanol gelöst (o,12 m-Lösung) und in der beschriebenen Apparatur (5.9.) 225 min lang elektrolysiert. Man hielt die Stromstärke bei o,4 A, wobei die Spannung mit Verlauf der Elektrolyse von 18 V auf 71 V anstieg.
Die Lösung nahm eine gelbbraune Farbe an. Nach 73', 14o', 2oo' und 225' entnahm man je eine Probe von 3 ml, um die Entwicklung der Reaktion zu beobachten bzw. die Ausbeute zu bestimmen.
Das Verfahren der Aufarbeitung für die analytischen Proben und die restliche Gesamtmenge war wie folgt:

Man versetzte mit der anderthalbfachen Menge Ether, extrahierte die organische Phase 3 mal mit verdünnter Natronlauge und 2 mal mit Wasser und trocknete mit $MgSO_4$.
Die etherische Lösung wurde gaschromatographisch analysiert und/oder schonend eingedampft.
Als einzige im GC nachweisbare Produkte entstanden die Methylether 24 und 23 in einem Verhältnis von etwa 2 : 1. Die gaschromatographische Untersuchung der aufgearbeiteten analytischen Proben zeigte, daß das Produktverhältnis während der Elektrolyse praktisch konstant blieb.
(GC-Bedingungen wie bei Photolyse des Ketens 20 in MeOH, 6.2.2.)

Elektrolysezeit	Relativausbeute (%) an	
	24	23
72'	65,8	34,2
14o'	66,1	33,9
2oo'	66,6	33,4
225'	67,2	32,8

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde der gesammelte alkalische Extrakt der Reaktionslösung (225') angesäuert, mit Ether extrahiert, die etherische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft und das Produkt ausgewogen. Das IR-Spektrum dieser sauren Fraktion zeigte Übereinstimmung mit dem der α-Cyclogeraniumsäure.
Unter Berücksichtigung der vorherigen Probeentnahmen wurde ein Umsatz von 94 % bestimmt.

Zur Bestimmung der Absolutausbeute wurden 3 ml der Reaktionslösung (225') mit einem definierten Volumen Standardlösung (Cyclooctylmethylether in MeOH) versetzt, wie oben aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert (Bedingungen s.o.).

Unter Berücksichtigung des Umsatzes ergab sich eine Absolutausbeute von 74 %.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Abtrennung am präparativen Gaschromatographen (Bedingungen s. 6.2.2.) und Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen der aus der Photolyse von 2o erhaltenen Methylether (6.2.2.).

6.2.1o. Elektrolyse der α-Cyclogeraniumsäure 18 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)

1,55 g α-Cyclogeraniumsäure (9,2 mmol) wurden in 3 ml getrocknetem Triethylamin und 74 ml 2,2,2-Trifluorethanol (Ega-Chemie) gelöst (o,12 m-Lösung) und in der beschriebenen Apparatur 12o' lang elektrolysiert.
Man hielt die Stromstärke bei o,4 A, wobei die Spannung zwischen 21 V und 23 V schwankte. Die Lösung nahm im Verlauf der Elektrolyse eine tiefbraune Färbung an.
Nach 25', 45', 8o' und 12o' entnahm man je eine Probe von 3 ml, um die Entwicklung der Reaktion zu beobachten bzw. die Ausbeute zu bestimmen.
Das Verfahren der Aufarbeitung für die analytischen Proben und die restliche Gesamtmenge war wie folgt:
Man versetzte die Probe mit der anderthalbfachen Menge Ether, extrahierte die organische Phase 3 mal mit verdünnter Natronlauge und 2 mal mit Wasser und trocknete mit $MgSO_4$.
Die etherische Lösung wurde gaschromatographisch analysiert und/oder schonend eingedampft. Als Hauptprodukte entstanden die Trifluorethylether 26 und 25 sowie 1,3,3-Trimethyl-6,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclohexen 31 im Verhältnis von etwa 8,4 : 1,3 : 1.
Die gaschromatographische Untersuchung der aufgearbeiteten analytischen Proben zeigte, daß das Produktverhältnis während der Elektrolyse im wesentlichen konstant blieb:

Elektrolysezeit	Relativausbeute (%) an		
	26	25	31
25'	76,4	14,o	9,6
45'	79,8	13,6	6,6
8o'	78,2	13,1	8,7
12o'	78,8	11,9	9,4
Ret.zeit:	974"	1o23"	1198"

(GC-Bed.: 4o m Marlophen 814, S. 5o°C; die Gesamtintegration der 3 Produkte ist gleich 1oo % gesetzt; Mittelwerte aus je 4 Einspritzungen, die Prozentsätze aus den einzelnen Einspritzungen schwankten bis zu 6 %).
Neben diesen Hauptprodukten waren im Gaschromatogramm zahlreiche höhersiedende Produkte in kleineren Mengen zu beobachten, die nicht aufgeklärt wurden. (Bei 19o min GC-Laufzeit machen die 3 Hauptprodukte ca. 9o % der Gesamtintegration der Produkte aus.)
Zur Bestimmung des Umsatzes wurde der gesammelte alkalische Extrakt der Reaktionslösung (12o') angesäuert, mit Ether extrahiert, die etherische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet, unter Vakuum einrotiert und das Produkt ausgewogen. Das IR-Spektrum dieser sauren Fraktion zeigte neben den Banden des Ausgangsproduktes noch starke Banden von Verunreinigungen (zwischen 115o und 135o cm^{-1}).
Der Umsatz konnte deshalb nur abgeschätzt werden: etwa 6o %.
Zur Abschätzung der Absolutausbeute wurden 3 ml der Reaktionslösung (26o') mit einem definierten Volumen Standardlösung (Standard: Cyclooctylmethylether, geeicht) versetzt, wie oben aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert.
Unter Berücksichtigung des Umsatzes ergab sich eine Absolutausbeute an den 3 Hauptprodukten von etwa 5o %.
Die Identifizierung der Produkte erfolgte nach Abtrennung am präparativen Gaschromatographen mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren.

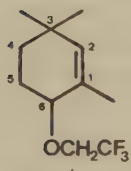
Präp. GC (6 m DC 2oo, S. 115°C) :
26 : 87' (99,3 % rein), 25 : 99' (92,6 % rein), 31 : 122' (96,5 % rein).

Durch zweimalige Abtrennung lassen sich 25 und 31 99 % rein erhalten.

26:

IR (CCl_4): 2955,m/293o,m/286o,m/145o,m/1375,w/136o,w/1295,sh/1278,s/117o,sh/1158,s/114o,sh/113o,s/1o7o,w/1o25,w/992,m/968,m/878,w/86o,w/67o,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,93	s	3 H	3 - CH_3
1,oo	s	3 H	3 - CH_3
1,1o-1,95	m	4 H	4,5 - CH_2
1,7o	m,schmal	3 H	1 - CH_3
3,5o-3,8o	m	1 H	6 - H
3,8o	q, J=8Hz	2 H	1' - CH_2
5,28	m,schmal	1 H	2 - H

Das Signal des 6-H liegt unter dem Quartett des 1'-CH_2 und ist nur durch die Integration aufzufinden.
Die Zuordnung der Strukturformeln der beiden Isomeren 26 und 25 zu den NMR-Daten erfolgte analog zu den Methylethern 24 und 23 . Die dort genannten Argumente (6.2.2.) sind auch hier gültig.

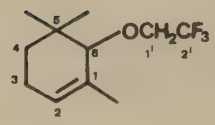
Elementaranalyse: $C_{11}H_{17}F_3O$ (222,3)

ber. : C = 59,45
gef. : C = 59,36

25:

IR (CCl_4): 2955,m/2935,m/286o,m/145o,m/1378,w/136o,m/128o,s/1158,s/112o,s/1o7o,w/1o25,w/992,m/968,m/895,w/88o,w/86o,w/672,w

NMR (CCl_4) :



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,9o	s	3 H	5 - CH_3
o,96	s	3 H	5 - CH_3
1,1o-1,62	m	2 H	4 - CH_2
1,73	m,schmal	3 H	1 - CH_3
1,7o-2,2o	m	2 H	3 - CH_2
3,25	m,schmal	1 H	6 - H
3,9o	q,J =8,5H	2 H	1'- CH_2
5,38-5,61	m	1 H	2 - H

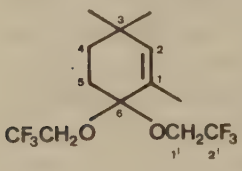
Elementaranalyse: $C_{11}H_{17}F_3O$ (222,3)

ber. : C = 59,45
gef. : C = 59,27

31:

IR (CCl_4): 296o,m/2865,w/146o,w/1418,w/1382,w/1362,w/1283,s/1236,w/1168,s/1135,m/11o5,m/1o88,m/1o3o,w/1o1o,w/995,w/97o,w/94o,w/895,w/68o,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,o1	s	6 H	3 - CH_3
1,67-1,94	m	4 H	4,5 - CH_2
1,79	d	3 H	1 - CH_3
3,85	q	4 H	1'- CH_2
5,42	m,schmal	1 H	2 - H

Für die spektroskopischen Daten könnte auch die Struktur des 1,5,5-Trimethyl-6,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclohexen diskutiert werden. Dann müßten aber in Analogie zum Spektrum des Ethers 25 zwei der Methylenprotonen bei tieferem Feld erscheinen (über $\delta = 2$) und für das Vinylproton wäre ein breiteres Signal wahrscheinlich.

Elementaranalyse: $C_{13}H_{18}F_6O_2$ (320,3)

ber. : C = 48,75 H = 5,67
gef. : C = 48,71 H = 5,61

6.2.11. Elektrolyse der α-Cyclogeraniumsäure 18 in Essigsäure/ Natriumacetat

1,55 g α-Cyclogeraniumsäure (9,2 mmol) wurde in einer Lösung von 5,4 g Natriumacetat (65 mmol) und 77 ml Eisessig in der beschriebenen Apparatur 260' lang elektrolysiert. Man hielt die Stromstärke bei 0,4 A, wobei die Spannung im Verlauf der Elektrolyse von 80 V auf 41 V sank.
Nach 125' und 260' entnahm man je eine Probe von 3 ml, um die Entwicklung der Reaktion zu beobachten bzw. die Ausbeute zu bestimmen. Das Verfahren der Aufarbeitung für die analytischen Proben und die restliche Gesamtmenge war wie folgt: Man versetzte die Probe mit der gleichen Menge Ether, extrahierte die organische Phase 3 mal mit Wasser und 3 mal mit verd. Natronlauge, wusch dann noch einmal mit Wasser und trocknete mit $MgSO_4$.
Die etherische Lösung wurde gaschromatographisch analysiert und/ oder eingedampft.
Als einzige im GC nachweisbare Produkte entstanden die Acetate 28 und 27 im Verhältnis von etwa 2,6 : 1.
Dieses Produktverhältnis änderte sich während der Elektrolyse praktisch nicht.

Elektrolysezeit:	Relativausbeute (%) an	
	28	27
125'	71,5	28,5
260'	71,9	28,1

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde der gesammelte alkalische Extrakt der Reaktionslösung (260') angesäuert, mit Ether extrahiert, die etherische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet, unter Vakuum einrotiert und das Produkt ausgewogen.

Das IR-Spektrum dieser sauren Fraktion zeigte Übereinstimmung mit dem der α-Cyclogeraniumsäure.
Unter Berücksichtigung der vorherigen Probenentnahme wurde ein Umsatz von 61 % bestimmt. Zur Bestimmung der Absolutausbeute wurden 3 ml der Reaktionslösung (26o') mit einem definierten Volumen Standardlösung (α-Cyclogeraniumsäuremethylester in Eisessig, Verfahren wie in d. Photolyse d. Ketens 2o in Eisessig/Natriumacetat) versetzt, wie oben aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert (Bedingungen wie in 6.2.7.).
Unter Berücksichtigung des Umsatzes ergab sich eine Absolutausbeute von 63 %.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Abtrennung am präparativen Gaschromatographen und Vergleich des IR- und NMR-Spektrums der abgetrennten Proben mit den Literaturdaten[25] .
Eine präparative Trennung der beiden Acetate voneinander gelang nicht; die Zuordnung der beiden Strukturformeln zu den zwei Produkten erfolgte daher durch Vergleich der Integrationshöhe der Methylgruppen der Isomeren im NMR-Spektrum mit der Prozentverteilung in der GC-Analyse.

Präp. GC (6 m Carbowax, S. 135°C): 29'.
Analyt. GC (Bed. wie 6.2.7.): 99,3 % rein.

7. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

7.1. 2,2,6-Trimethyl-1-carbonylcyclohexan 34

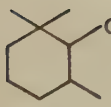
7.1.1. 2,2,6-Trimethylcyclohexan-1-carbonsäure 32

Die Säure 32 wurde nach der Vorschrift von B. Shive et al.[37] durch Hydrierung von α-Cyclogeraniumsäure dargestellt.

Ansatz: 2,18 g α-Cyclogeraniumsäure (13 mmol)
Ausbeute:2,07 g Säure 32 als farbloser Festkörper (12,2 mmol; 94 % d.Th., 1oo % d. Lit. [83])
Schmp.: 67,5 - 68,5°C
Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus MeOH/H_2O (8o/2o): 67,5 - 69°C.

Schmp. der reinen cis-Säure nach Lit.[83] : 69,3 - 7o,5°C.
Schmp. der reinen trans-Säure nach Lit.[83] : 78 - 79,6°C.
Nach Lit.[83] liefert die Hydrierung in AcOH mit PtO_2 87 % cis- und 13 % trans-Isomeres.
Die weitere Identifizierung erfolgte über IR- und NMR-Spektrum.

Das IR-Spektrum entsprach den Literaturangaben[83,84] .



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,8-1,15	c	9 H	Methylgruppen
	1,15- 2,15	c	7 H	Methylenprotonen und α-Methyl-H
	2,15-2,35	m	1 H	α-Carbonyl-H
	1o,35-1o,77	m	1 H	Säure-H

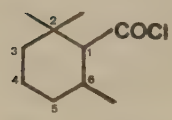
In 3 Ansätzen wurden insgesamt 5,92 g Substanz dargestellt.

7.1.2. 2,2,6-Trimethylcyclohexan-1-carbonsäurechlorid 33

Das Säurechlorid wurde durch Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid nach der Vorschrift von B. Shive et al.[37] dargestellt.
Ansatz: 2,12 g Säure 32 (12,4 mmol)
Ausbeute: 1,77 g Säurechlorid als farbloses Öl (9,4 mmol; 75,6 % d.Th., 79 % d.Lit.[37])
$Kp._{15}$: 96,5°C

IR (Film): 295o,s,sh/292o,s/286o,m/2845,m,sh/1785,s/1456,m/ 139o,w/138o,w/137o,w/134o,w/132o,w/127o,w/123o,w/121o,w/1195,w/ 1173,w/114o,w/1o85,w/1o75,w/1o6o,w/1o4o,w/1o2o,m/1oo5,w/98o,m/ 968,m/922,m/885,m/ 85o,w/83o,m/8o5,w/775,s/758,w/72o,s/655,m

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,95-1,o8	d,J=5,5Hz	3 H	6 - CH_3
1,o	s	3 H	2 - CH_3
1,15	s	3 H	2 - CH_3
1,15-2,1	c	7 H	3,4,5 - CH_2 und 6 - H
2,32-2,61	d,J=11 Hz	1 H	1 - H

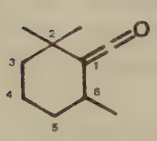
In 2 Ansätzen wurden 4,2 g Substanz dargestellt.

7.1.3. 2,2,6-Trimethyl-1-carbonylcyclohexan 34

1,53 g (8,1 mmol) Säurechlorid wurden mit 3o ml wasserfreiem Benzol und 2,5 g getrocknetem Et_3N (24,6 mmol) versetzt, unter N_2 in einer Pyrex-Ampulle abgeschmolzen und 9 h bei 14o°C erhitzt.
Durch Absaugen (unter N_2) trennte man das ausgefallene Et_3N-Hydrochlorid von der gelben Lösung, die vorsichtig am Rotavapor eingeengt wurde.
Dem IR-Spektrum der konzentrierten Lösung war zu entnehmen, daß ein kleiner Teil des Säurechlorids noch unumgesetzt zurückgeblieben war. Das reine Keten wurde aus der Lösung durch präp. GC isoliert.
Ausbeute: o,56 g Keten 34 als gelbe Flüssigkeit (3,7 mmol; 45,7 % d. Th.)
Präp. GC (6 m SE 52, S. 1o5°C): 32'; das nicht umgesetzte Säurechlorid wurde bei 12o°C ausgeheizt.
Analyt. GC (14o m Carbowax, S. 95°C): 2o59"; 99,8 % rein.

IR (Film): 2960,m/2920,m/2870,w/2095,s/2040,w/1460,w/1385,w/1360,w/1312,w/1272,w/1245,w/1208,w/1140,w/955,w/790,w

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,03	d,J=6Hz	3 H	Methylgruppe an C-6
1,13	s	6 H	geminale Methyl-gruppen
1,22-1,90	c	6 H	Methylen-H
1,95-2,50	m	1 H	Methinproton

Elementaranalyse: $C_{10}H_{16}O$ (152,2)

ber. :	C = 78,90	H = 10,59
gef. :	C = 78,90	H = 10,68

In 2 Ansätzen wurden 1,2 g Substanz dargestellt.

7.2. Photolysen des Ketens 34

7.2.1. Bestrahlung des Ketens 34 in Pentan

29,7 mg Keten 34 (19,5 mmol) wurden in 13 ml Pentan (p. a., Merck) gelöst (0,015 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt. Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch GC zeigte vollständigen Umsatz des Ketens nach 15' Bestrahlung an.
Als einziges Hauptprodukt (93 % der Gesamtintegration der Produkte in GC) entstand 1,3,3-Trimethyl-1-cyclohexen 37[38] in einer Absolutausbeute von 78,9 % (Standard: Cycloocten).
Nebenprodukte entstanden nur in Spuren (keines mehr als 2 % der Gesamtintegration der Produkte im GC). Nach der Retentionszeit im GC handelt es sich wahrscheinlich um Kohlenwasserstoffe; auf die weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Das Hauptprodukt wurde aus einem präparativen Ansatz gaschromatographisch abgetrennt und spektroskopisch identifiziert.
Präp. GC (6 m SE52, S. 90°C): 13'
Analyt. GC (40 m OV101, S. 110°C): 597", 99,5 % rein.

IR (Film): 2990,sh/2950,s/2925,s/2825,m/1670,w/1470,sh/1450,m/1440,m/1430,m/1382,m/1373,m/1359,m/1278,w/1261,w/1209,m/1180,w/1135,w/1025,sh/1015,m/975,w/938,w/922,w/880,w/865,m/840,m/800,w

NMR ($CDCl_3$):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	0,93	s	6 H	geminale Methylgruppen
	1,20-1,48	m	2 H	Methylen-H
	1,48-1,72	m	2 H	Methylen-H
	1,59	s	3 H	Vinyl-CH_3
	1,72-2,00	m	2 H	Allyl-CH_2
	5,00-5,18	m	1 H	Vinyl-H

MS (5 intensivste Peaks, Base Peak = 100, Intensitäten in Klammern): 124 (16), 109 (100), 81 (18), 67 (30), 41 (17)

7.2.2. Bestrahlung des Ketens 34 in Methanol

21,1 mg Keten 34 (13,9 mmol) wurden in 9 ml abs. Methanol (Merck) gelöst (0,015 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt. Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch GC zeigte vollständigen Umsatz des Ketens nach 10' Bestrahlung an.

Als einziges Hauptprodukt (92 % der Gesamtintegration d. Produkte im GC) entstand 1,3,3-Trimethyl-1-cyclohexen 37 in einer Absolutausbeute von 59,8 % (Cyclooctan als Standard). Für die Nebenprodukte gilt das unter 7.2.1. Gesagte; außer daß mit etwa 1 % Relativausbeute noch ein weiteres Nebenprodukt auf-

tritt, das nach der Retentionszeit in GC ein Methylether sein könnte (5o m M 814 5o°C: 757").
Die aus der Reaktion des Ketens mit Methanol zu erwartenden Ester (siehe 7.2.3.) wurden nicht gefunden.
Die Identifizierung des Hauptprodukts erfolgte durch Vergleich der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe (aus der Photolyse in Pentan) auf 3 Säulen verschiedener Polarität.

GC-Bed.	Retentionszeit von 37	Keten 34	Ester I[a)]	Ester II[a)]
4o m OV1o1, S. 11o°C	597"	1139"	2174"	2255"
5o m M 814, S. 5o°C	3o1"	1o13"		
75 m CW, S. 7o°C	533"	983"		

a) Vgl. 7.2.3.

7.2.3. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 34 mit Methanol

o,2 ml des bei der Darstellung des Ketens anfallenden Rohprodukts (benzolische Lösung) wurden mit 1 ml abs. MeOH versetzt und 48 h im Dunkeln gerührt.
Es entstanden zwei neue Produkte, offensichtlich die Ester der Säure 32.
Das Keten wurde nicht vollständig umgesetzt.
Prozentuale Anteile der Integration der Produkte im analyt. GC: Keten: 1o,5 %; Ester I: 73,3 %; Ester II: 16,1 %
(GC-Bed. und Retentionszeiten siehe 7.2.2.).
Eine weitere Identifizierung und Charakterisierung wurde nicht durchgeführt.

7.2.4. Bestrahlung des Ketens 34 in CH_3OD

175 mg Keten 34 (1,15 mmol) wurden in 2o,5 ml CH_3OD (Merck) (o,o6 m-Lösung) bis zur vollständigen Umsetzung bestrahlt

(31 min; Apparatur A).
Darauf verdünnte man mit 9o ml Wasser und extrahierte mit 5 mal 1o ml Ether; die gesammelten etherischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und der Ether abdestilliert.
Das entstandene 1,3,3-Trimethyl-1-cyclohexen (Identifizierung durch GC, siehe 7.2.2.) wurde am präparativen Gaschromatographen abgetrennt (Bedingungen siehe 7.2.1.).
Analyt. GC (Bed. siehe 7.2.1.): 99,2 % rein.

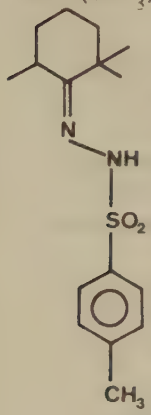
Die Bestimmung des Deuteriumgehalts der abgetrennten Probe durch Massenspektrometrie ergab 3,8 ± o,1 % D-Gehalt (3σ-Grenze bei 6 Bestimmungen).
Dementsprechend zeigt das NMR-Spektrum der Probe das Signal des olefinischen Protons in annähernd gleicher Intensität wie bei einer Probe aus einer Bestrahlung in MeOH.

7.3. 2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazon 38: Synthese und Umsetzungen

7.3.1. 2,2,6-Trimethylcyclohexanon-tosylhydrazon 38

Das Tosylhydrazon 38 wurde aus dem Keton durch säurekatalysierte Umsetzung mit Toluolsulfonsäure-4-hydrazid nach der Vorschrift von Hutchins, Milewski und Manganoff [39] synthetisiert.
Ansatz: 1,39 g 2,2,6-Trimethylcyclohexanon (9,9 mmol)
Ausbeute: 1,52 g Tosylhydrazon 38 als farbloser Festkörper (4,9 mmol; 49,5 % d.Th., 99 % d.Lit.[39])
Schmp.: 124,5 - 126°C Lit.[39]: 125-125,5°C.

IR (CCl_4): 3215,m/296o,m/2925,m/286o,w/16oo,w/146o,w/14oo,m/1388,m/1361,m/1342,m/13o8,w/129o,w/1188,m/1169,s/1o95,m/1o65,w/1o2o,w/988,w/96o,w/945,w/918,w/882,w/865,w/7o8,m/678,m/66o,m



NMR ($CDCl_3$):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	0,90-1,28	c	9 H	Methylgruppen am Cyclohexanring
	1,28-1,80	c	7 H	Methylen-H und Methin-H am Cyclohexanring
	2,42	s	3 H	Methylgruppe am Aromaten
	2,54-3,00	m	1 H	N-H
	7,18-7,50	m	2 H	aromat.Protonen
	7,75-8,10	m	2 H	" "

7.3.2. Thermolyse von 38 in Diglyme/MeONa

101,2 mg Tosylhydrazon 38 (0,33 mmol) und 225,6 mg Natriummethanolat wurden in 10 ml trockenes Diglyme gegeben und 1 h bei 160°C erhitzt. Durch einen mäßigen Argonstrom wurden flüchtige Produkte in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Vorlage übergetrieben. Gaschromatographische Analyse des Destillats ergab neben den trivialen Produkten Methanol und Toluol 1,3,3-Trimethylcyclohexen 37 als einziges Hauptprodukt (92,6 % der Produktintegration im GC). Die Identifizierung von 37 erfolgte durch Vergleich der Retentionszeit mit der authentischer Proben auf 4 Säulen:

84 m CW 20M, S. 75°C:	753"
85 m OV101, S. 90°C:	802"
140 m CW, S. 75°C:	1281"
113 m PPG, S. 110°C:	1935"

Der Rückstand wurde mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und dreimal mit Ether extrahiert. Gaschromatographische Analyse der getrockneten etherischen Lösung ergab das gleiche Resultat wie die Untersuchung des Destillats.

7.3.3. Bestrahlung von 38 in Methanol/MeONa

13,3 mg Natrium (o,58 mmol) wurden in 19,3 ml abs. Methanol gelöst, in dieser o,o3 m - Methanolatlösung sodann 1o1,6 mg Tosylhydrazon 38 (o,33 mmol). Diese Lösung wurde in Apparatur A durch Pyrex bestrahlt. Nach 8' (N_2-Entwicklung 1,4 ml = 19 % d. Th.) wurde eine Probe entnommen, der Rest noch weitere 17' (insges. 25') bestrahlt.
Zur Aufarbeitung verdünnte man die jeweilige Probe mit der dreifachen Menge Wasser, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit Pentan und engte die mit $MgSO_4$ getrockneten organischen Phasen am Rotavapor vorsichtig ein.
Die gaschromatographische Analyse zeigte zahlreiche Produkte (siehe Tabelle).

a) 113 m PPG, S. 11o°C; Produkte mit einem kleineren Anteil als 1 % der Gesamtproduktintegration sind nicht aufgeführt.

Retentionszeit	Relativausbeuten (%) bei einer Bestrahl.von	
	8'	25'
142o"	1,8	3,2
1731"	-	1,o
1878"	-	1,9
1935"	1o,1	18,2
1961"	2,o	3,7
1981"	1,3	2,3
2o4o"	12,4	2o,1
2246"	4,2	5,8
2368"	4,2	2,7
2515"	3,5	3,o
3476"	7,6	5,4
3523"	5,5	3,9
4o68"	39,5	24,1
4835"	2,1	-
5o7o"	2,8	1,4

Retentionszeit von 1,3,3-Trimethyl-1-cyclohexen 37 (authentische Probe): 1935".

b) 14o m CW, S. 75°C:

Retentionszeit	Relativausbeuten (%) b. einer Bestrahl.von	
	8'	25'
1123"	o,5	o,9
1281"	11,5	17,4
1294"	2,3	3,9
13o6"	1,4	2,3
136o"	14,3	19,9
1522"	5,o	5,9
1637"	4,8	2,7
1722"	-	1,3
1777"	3,8	3,2
2283"	-	o,4
2473"	6,7	5,3
2487"	7,6	5,6
3oo4"	2,7	1,8
3o98"	36,6	26,9
42o1"	2,2	1,6

Retentionszeit von 37 (authentische Probe): 1281".

8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.

8.1. 2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonylcyclohexan 44

8.1.1. β-Cyclocitral 4o

Nach der Vorschrift von Colombi, Bosshard, Schinz und Seidel[42] wurde Citral in Citralidenanilin überführt und dieses mit konzentrierter Schwefelsäure zyklisiert, woran sich eine Wasserdampfdestillation und eine Isomerisierung mit methanolischer KOH anschlossen.

Ansatz: 13o g Citral (o,85 mol)

Rohausbeute: 87,4 g braunes Öl, das nach gaschromatographischer Analyse (5o m M 814, S. 12o°C, 1o74") 58 % β-Cyclocitral enthielt.

Die Destillation des Rohprodukts über eine 3o cm-Vigreuxkolonne lieferte eine Fraktion (7 mm Hg, 8o-9o°C), die lt. GC 89 % β-Cyclocitral enthielt.

Dieses Material wurde für die weiteren Versuche verwendet.

Ausbeute: 49,2 g β-Cyclocitral als farbloses Öl (o,29 mol; 34,1 % d.Th., 68,8 % d. Lit.[42])

IR- und NMR-Spektrum des Destillats stimmten mit der Struktur und den Literaturangaben[43,44] überein.

In 4 Ansätzen wurden insgesamt 11o g Substanz dargestellt.

8.1.2. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbaldehyd 41

Die Reaktion wurde unter trockenem Argon durchgeführt.

Zu einer Suspension von 39,9 g Kupferjodid (2o6 mmol,

wasserfrei und gut gepulvert) in 4oo ml absolutem Ether gab man unter Rühren und Kühlung auf $0^{o}C$ durch ein Septum 24o ml einer 1,61 m-Lösung von Methyllithium in Ether (386 mmol). Gegen Ende der MeLi-Zugabe wurde die Lösung klarer und wechselte die Farbe von gelb nach schwarz-violett.
Die so dargestellte Me_2CuLi-Lösung kühlte man mit einem CO_2/Aceton-Bad auf etwa $-4o^{o}C$ und gab innerhalb 3o min eine Lösung von 9 g β-Cyclocitral (59 mmol) in 25o ml absolutem Ether hinzu. Hierbei bildete sich eine gelbe Färbung. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren bei dieser Temperatur ersetzte man das obige Kühlbad durch ein Eis/Kochsalz-Kühlbad und rührte noch weitere 3 Stunden.
Die nun trübe grüne Mischung wurde in 4 l eiskalter 1,2 m-Salzsäure unter kräftigem Rühren hydrolysiert. Man trennte die Etherphase ab und extrahierte die wässrige Phase noch dreimal mit Ether. Da die bei der Hydrolyse entstandenen rosafarbenen Salze auch die Etherphasen als kolloidartige, nicht filtrierbare Schwebeteilchen verunreinigten, wurden die etherischen Phasen mit reichlich Natriumsulfat versetzt und so die festen Verunreinigungen in eine körnige filtrierbare Form überführt.
Die Festsubstanz wurde abfiltriert und gut mit Ether ausgelaugt, das gesammelte etherische Filtrat mit wässriger Kochsalzlösung gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingedampft.
Rohprodukt: 9,2 g dunkelbraunes Öl

Die gaschromatographische Analyse zeigte fast vollständigen Umsatz (noch 1,3 % Ausgangsprodukt) und das Entstehen von vier Hauptprodukten an (5o m Marlophen 814, S. $1oo^{o}C$):

Produkt	Retentionszeit	Relativausbeute (%)
Alkan od. Alken[a)]	622"	23,7
unbekannt[b)]	832"	6,3
$\underline{41}^{45}$)[d)]	1o31"	34,8
Alkohol[c)]	1812"	17,7
sonstige Prod.	-	17,5

Wurde die Reaktion bei -1o°C durchgeführt, ergab sich die Produktverteilung (in der Reihenfolge der Tabelle):
1o,1 %, 4,9 %, 8,3 %, 61,8 %. Versuche bei -78°C in Ether und in Toluol erbrachten nach je 2 Stunden Reaktionszeit keinerlei Umsatz.

Anmerkungen:

a) IR-Spektrum einer GC-abgetrennten Probe (6 m CW, S. 14o°C, 54'):

   IR (Film): 3ooo,sh/296o,sh/292o,s/286o,sh/147o,m/1455,m/1442,m/1385,m/1362,m/1215,w/1185,w/1125,w/1o8o,w/832,m

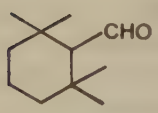
b) Die Abtrennung einer hinreichend reinen Probe erwies sich als schwierig.

c) Auf die funktionelle Gruppe wurde aus dem IR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion bei -1o°C geschlossen, das intensive, für Alkohole zu erwartende Banden zeigt (361o, 346o (breit), 126o cm^{-1}).
   Eine Abtrennung am präparativen GC erwies sich als nicht möglich, was mit der Beobachtung in Einklang steht, daß sich die Substanz beim Destillieren zersetzte. Der Versuch einer chemischen Charakterisierung durch Oxidation mißlang, da komplizierte Produktgemische entstanden (Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat und Natriumdichromat).

Der gewünschte Aldehyd 41 wurde durch IR und NMR-Spektrum einer am präparativen GC abgetrennten Probe identifiziert.
Präp. GC (3 m Carbowax, S. 16o°C): 22'
Analyt. GC (Bed. s.o.): 98 % rein.

IR (CCl_4): 2955,s/2925,s/287o,m/2845,m/2735,w/171o,s/1455,m/139o,m/1372,m/1258,w/122o,m/112o,w/1o88,w/1o5o,w/1oo5,w/982,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,97	s	6 H	Methyl-H
1,18	s	6 H	Methyl-H
1,25-1,85	c	6 H	Methylen-H
1,71	d,J=4,5Hz	1 H	α-Carbonyl-H
9,78	d,J=4,5Hz	1 H	Aldehyd-H

Bei destillativer Abtrennung größerer Mengen Substanz für den weiteren Synthesegang war zu beachten, daß ein Erhitzen der Produktmischung über etwa 11o°C hinaus zur Zersetzung führte.
Andererseits mußte zur Erreichung befriedigender Ausbeuten bei der nachfolgenden Oxidation mit Ag_2O Substanz von mindestens 7o % Gehalt an Aldehyd eingesetzt werden.
Daher verfuhr man wie folgt:
Über eine 3o cm-Vigreuxkolonne mit Kolonnenkopf wurden aus dem Rohprodukt die leichtersiedenden Fraktionen abdestilliert bis zu einer Ölbadtemperatur von 11o°C (1o mm Hg, höchster erreichter Siedepunkt 85°C).
Kurzwegdestillation des verbliebenen Rückstands bei Ölpumpenvakuum lieferte 1,3 g (6 mmol) klares braunes Öl mit einem Gehalt von 78 % an Aldehyd 41 (lt. GC).
Ausbeute: ca. 1o % d.Th.
Weiteres Material desselben Gehalts konnte durch erneute Fraktionierung der oben erwähnten leichtersiedenden Fraktionen (von mehreren Ansätzen) an einer Spaltrohrkolonne gewonnen werden. Man gelangte dann zu einer Gesamtausbeute von etwa 2o %.

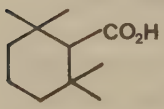
In 4 Ansätzen wurden insgesamt 42,7 g Rohprodukt dargestellt.

8.1.3. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäure 42

In eine Suspension von 1,5 g frisch bereitetem Ag_2O (6,4 mmol) in 3 ml Wasser/Ethanol (1o : 1) gab man unter Rühren o,54 g reinen Aldehyd 41 (3,2 mmol, GC-abgetrenntes Material), danach eine Lösung von o,5 g NaOH in 1 ml Wasser.
Die Mischung wurde 5o h gerührt, der graubraune Niederschlag aus Ag und Ag_2O abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen, die wässrige alkalische Phase mit Schwefelsäure angesäuert und viermal mit Ether extrahiert.
Die gesammelten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet; das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen.
Ausbeute: o,52 g Säure 42 als farbloser Festkörper (2,8 mmol; 88 % d. Th.)
Schmp. des Rohprodukts: 1o4-11o°C
Lit.[45] (umkristallisiert): 12o-121°C.

IR (CCl_4): 351o,w/35oo-3ooo,sh/295o,s/292o,s/274o,w/266o,w/257o,w/1695,s/1455,m/1412,m/1392,m/1372,m/136o,w/1295,m/126o,m/1248,s/1218,m/1178,m/111o,w/1o1o,w/972,w/7o8,m

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,o3	s	6 H	Methyl-H
1,12	s	6 H	Methyl-H
1,2o-1,9o	c	6 H	Methylen-H
2,o3	s	1 H	α-Carbonyl-H
11,54	s,breit	1 H	Säure-H

Anmerkungen:
Versuche zur Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat und Natriumdichromat erbrachten bezüglich Ausbeute und Reinheit des Produkts weniger befriedigende Resultate.
Setzte man zur Oxidation mit Ag_2O Aldehyd ein, der durch die anderen Produkte der β-Methylierung von 4o verunreinigt war, so war die Ausbeute geringer, die nötige Reaktionszeit länger und bei einem Gehalt an 41 unter ca. 7o % das Produkt auch stark verunreinigt. Ag_2O-Oxidation des kurzwegdestillierten Rohprodukts der β-Methylierung lieferte etwa nach 5o h nur 36 % Ausbeute an stark verunreinigter Säure ("Neutralteile" und saure Bestandteile ließen sich durch die übliche Extraktionsmethode nicht sauber trennen).
Setzte man hingegen destilliertes Material (s.o.) mit einem Gehalt von etwa 8o % Aldehyd 41 ein, so erhielt man bei einem Umsatz von 9o % in 4 Tagen immerhin eine Ausbeute von 82 % kristalliner Säure.
In 13 Ansätzen wurden insgesamt 5,2 g Substanz dargestellt.

8.1.4. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäurechlorid 43

2,o2 g Säure 42 (11 mmol) wurden in 6 g Thionylchlorid (5o,4 mmol) gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluß 1 h bei Zimmertemperatur gerührt, dann bei 8o°C 1 h unter Rückfluß erhitzt, im Anschluß daran wurde die Mischung noch über Nacht gerührt. Destillation des Rohprodukts lieferte das gewünschte Säurechlorid als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit fest wurde.

Ausbeute: 1,1 g (5,4 mmol; 49,1 % d.Th.)
Kp_7: 96°C

IR (CCl_4): 3o5o,sh/296o,s/293o,s/2875,m/2865,m/1795,s/146o,m/1395,m/1378,m/134o,m/1292,w/1265,w/1255,w/12o5,m/1125,w/1o62,m/1o22,m/985,s/952,m/88o,w/7o5,s

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	1,o8	s	6 H	Methyl-H
	1,15	s	6 H	Methyl-H
	1,2o-1,8o	c	6 H	Methylen-H
	2,71	s	1 H	α-Carbonyl-H

In 2 Ansätzen wurden insgesamt 2,5 g Substanz dargestellt.

8.1.5. 2,2,6,6-Tetramethyl-1-carbonylcyclohexan 44

1,34 g (6,6 mmol) Säurechlorid 43 wurden mit 15 ml wasserfreiem Benzol und 3,5 g getrocknetem Et_3N (34,4 mmol) versetzt, unter N_2 im einer Pyrex-Ampulle abgeschmolzen und 19 h bei 135°C erhitzt. Durch Absaugen (unter N_2) trennte man das ausgefallene Et_3N-Hydrochlorid von der gelben Lösung, die vorsichtig am Rotavapor eingeengt wurde. Das IR-Spektrum der konzentrierten Lösung zeigte vollständigen Umsatz des Säurechlorids. Das reine Keten 44 wurde aus der Lösung durch präp. GC isoliert.

Ausbeute: o,34 g Keten 44 als gelbe Flüssigkeit
(2,o mmol; 3o,3 % d.Th.)
Präp. GC (6 m SE 52, S. 1o5°C): 42'
Analyt. GC (5o m Marlophen 814, S. 7o°C): 949", 99,3 % rein.

IR (CCl_4): 296o,s/292o,s/287o,m/2845,m/2o95,s/2o9o,sh/2o4o,w/1465,m/1382,m/1368,m/1288,w/1263,w/12o5,w/1175,m/1145,w/97o,w/95o,w

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	1,17	s	12	Methyl-H
	1,25-1,8o	c	6	Methylen-H

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O$ (166,3)

ber.:	C = 79,47	H = 1o,91
gef.:	C = 79,31	H = 1o,96

In 2 Ansätzen wurden o,6 g Substanz dargestellt.

8.2. Photolysen des Ketens 44 und Kontrollversuche

8.2.1. Bestrahlung des Ketens 44 in Pentan

3o,2 mg Keten 44 (o,18 mmol) wurden in 9,1 ml wasserfreiem Pentan gelöst (o,o2 m Lösung) und in der Apparatur A sofort bestrahlt. In kurzen Zeitabständen (Tabelle s.u.) wurden Proben entnommen, um den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch zu verfolgen. Eine Bestrahlung von 1o' Dauer führte zu fast vollständigem Umsatz des Ausgangsprodukts. Als Hauptprodukt entstand 1,5,5-Trimethylbicyclo [4.1.o.] heptan 53 in einer Absolutausbeute von etwa 83 % (Standard: Decalin). Als Nebenprodukte fand man 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54 (relativ 3,2 %) und einen unbekannten Kohlenwasserstoff (relativ 3,3 %), der offenbar auch bei der Bestrahlung in Methanol entsteht (8.2.2.)[a].
Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (8.2.2., 8.5.1., 8.5.2.) auf 3 GC-Säulen verschiedener Polarität (38 m OV1o1, 25,5 m Marlophen 814, 84 m PPG; Bedingungen und Retentionszeiten siehe 8.2.2.).
Verlauf der Reaktion mit der Zeit und unterschiedliche Photostabilität der Produkte sind folgender Tabelle zu entnehmen (Relativausbeuten; Absolutausbeuten in Klammern):

Bestrahlungszeit	Anteil (%) von				
	44	unbekannt[a]	53	54	sonstige Produkte
2'	9o,3	o,4	8,8	o,5	-
4,5'	43,9	1,9	51,1	2,5	o,5
6'	23,1	2,6	7o,1	3,3	1,o
1o'	2,4	3,3	88,1(82,8)	3,2	3,o
2o'	-	3,2	87,6(82,8)	1,3	7,9
3o'	-	2,o	82,7(8o,1)	o,5	14,8

a) Die Klassifizierung der unbekannten Verbindung als Kohlenwasserstoff erfolgte aufgrund der Retentionszeit im analyt. GC: 38 m OV1o1, S. 8o°C: 394".

8.2.2. Bestrahlung des Ketens 44 in Methanol

35,4 mg Keten 44 wurden in 1o,7 ml absolutem Methanol gelöst (o,o2 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt. In kurzen Zeitabständen (siehe Tabelle) wurden Proben entnommen, um den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch zu analysieren.
Eine Bestrahlung von 13' Dauer führte zu praktisch vollständigem Umsatz des Ausgangsprodukts.
Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen s.u.) zeigte folgende Produktverteilung (alle im GC erfaßten Produkte = 1oo %):

Bicyclus 53 : 29,4 %; 2,3,4,4-Tetramethyl-1-cyclohexen 56 : 14,6 %; 2,3,3-Trimethyl-1-methylencyclohexan 55 :33,6 %; 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54 :5,8 %.
Das Ausgangsprodukt Keten 44 fand sich noch zu 1,8 %. Die restlichen 14,8 % waren Nebenprodukte (größter einzelner Peak: 3,5 %), von denen nur 1,2,3,3-Tetramethyl-1-methoxycyclohexan 57 (2,3 %) identifiziert wurde. Bei kurzen Bestrahlungsdauern trat als weiteres Nebenprodukt 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51[49] auf (1,3 % bei 7' Bestrahlung); dieser konnte bei 1oo % Umsatz des Ketens nicht mehr nachgewiesen werden.
Der aus der Reaktion des Ketens 44 mit Methanol zu erwartende Ester 58 (8.2.3.) wurde nicht gefunden.
Das mit Ausnahme des Lösungsmittels vollständige Gaschromatogramm der Photolysenmischung bei 13' Bestrahlung ist in folgender Tabelle wiedergegeben (38 m OV1o1, S. 8o°C):

Retentionszeit	394"	4o8"	478"	5oo"	567"
Substanz	unbek.[a]	53	unbek.	55 u. 56[b]	54
Anteil (%)	1,3	29,4	1,9	48,2	5,7

737"	781"	854"	881"	916"	965"	1o24"
unbek.	unbek.	44	unbek.	unbek.	unbek.	57
1,2	o,4	1,8	3,5	o,3	o,4	2,3

1o4o"	1324"	1377"
unbek.	unbek.	unbek.
o,3	2,8	o,5

a) Tritt auch bei der Bestrahlung in Pentan (8.2.1.) auf.
b) Vgl. dazu den Abschnitt "Entwicklung der Produktverhältnisse mit der Photolysedauer"

Als Absolutausbeute an den 4 Hauptprodukten wurde 55 % bestimmt (Decalin als Standard).
Zur Identifizierung der Hauptprodukte wurde eine Bestrahlung im präparativen Maßstab durchgeführt, die methanolische Lösung mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und diese Mischung zweimal mit wenig Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne bei Atmosphärendruck abdestilliert.
Aus der so erhaltenen konzentrierten Lösung wurden die Hauptprodukte am präparativen Gaschromatographen abgetrennt.

Präp. GC (6m Carbowax, S. 1o5°C) : 53: 27', 56: 45', 55: 5o', 54: 54'.
Die vier erhaltenen Fraktionen zeigten lt. analyt. GC (84 m PPG, S. 11o°C, Retentionszeiten s.u.) folgende Reinheit : 53: 99,3 %; 56: 7o % (verunreinigt mit 3o % 55); 55: 9o % (verunreinigt mit 1o % 56) ; 54: 85 % (verunreinigt mit 15 % 55). Insbesondere die Trennung der Olefine 55 und 56 war also unvollkommen, 56 trat im präp. GC nur als langgezogene Schulter ohne Maximum vor dem Peak von 55 auf ; eine Senkung der Säulentemperatur führte zu keinem besseren Trennergebnis.

Die von den abgetrennten Fraktionen erhaltenen IR- und NMR-Daten waren aber für die zweifelsfreie Identifizierung hinreichend.
Die 4 Hauptprodukte 53 , 55 , 56 und 54 wurden wie folgt charakterisiert und identifiziert:

53 :
IR (CCl_4): 3o55,w/296o,s/293o,s/286o,m/1468,m/1455,m/1378,m/1362,m/126o,w/117o,w/1o2o,w/875,w

NMR (CCl_4):
Das Spektrum ist auf der nächsten Seite abgebildet.

53

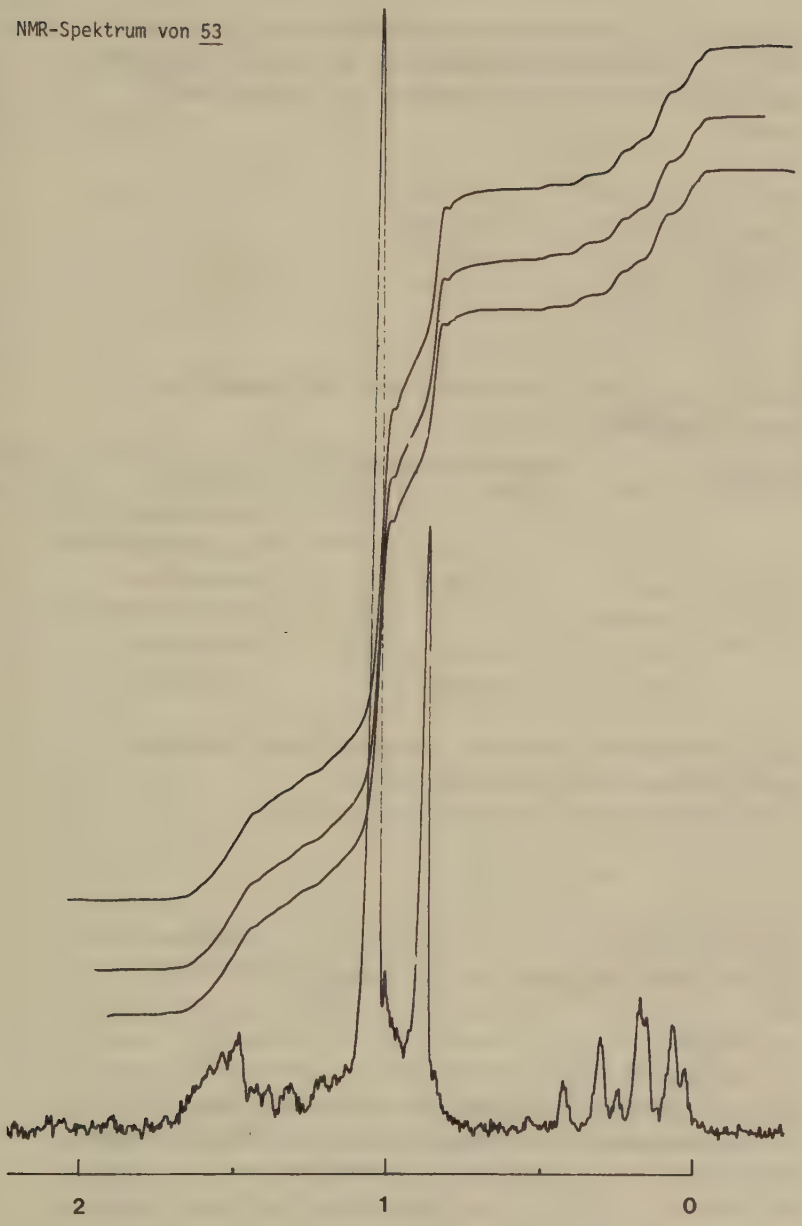
δ /ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o-o,22	m	2 H	b
o,22-o,55	m	1 H	a
o,92	s	3 H	c
1,o6	s	6 H	d
o,95-1,7o	c	6 H	e,f,g

MS (relative Intensitäten in Klammern, Base Peak = 1oo):
67 (89), 82 (1oo), 95 (78), 123 (35), 138 (7)

Elementaranalyse: $C_{1o}H_{18}$ (138,3)

ber.:	C = 86,88	H = 13,12
gef.:	C = 86,93	H = 13,o8

NMR-Spektrum von 53



Eine Probe von 53 wurde durch Cyclopropanierung von 37 dargestellt (8.5.1.). Das Cyclopropanierungsprodukt zeigte übereinstimmende Retentionszeiten mit 53 aus der Photolyse auf 4 verschiedenen Säulen :

38 m OV 1o1,	S. 7o°C	491"
85 m OV 1o1,	S. 8o°C	1128"
14o m CW,	S. 8o°C	1226"
3o,5 m M 814,	S. 7o°C	246"

55 :

IR (CCl_4): 3o75,w/296o,sh/293o,s/287o,m/2845,m/1645,m/1455,m/144o,m/1388,w/1365,m/115o,w/892,s

NMR (CCl_4):	δ /ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,73	s	3 H	Geminal-Methyl
	o,93	s	3 H	Geminal-Methyl
	1,oo	d,J=7Hz	3 H	Allyl-Methyl
	1,15-2,4o	c	7 H	Methylen-u.Methin-H
	4,55	m,schmal	1 H	olefinisches H
	4,7o	m,schmal	1 H	olefinisches H

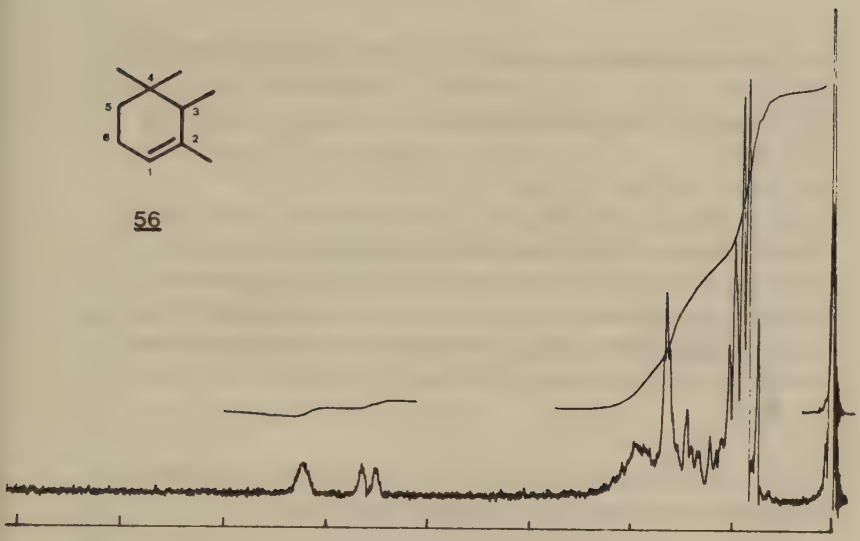
IR- und NMR-Spektrum stimmten mit den Spektren einer unabhängig synthetisierten authentischen Probe überein.
Letztere Probe verdanke ich Herrn Georg Hellwig.

56 :

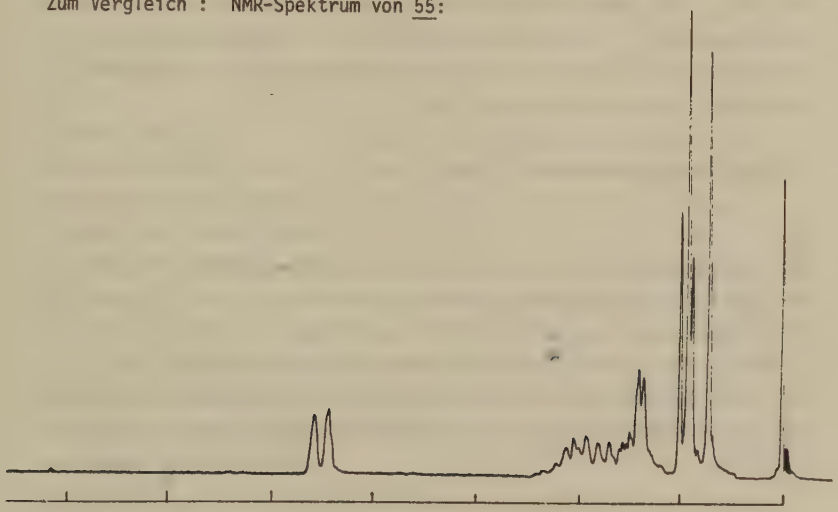
Das IR-Spektrum zeigte die in der Literatur [48] angegebenen Banden und die stärksten Banden von 55 in abgeschwächter Form.

NMR (CCl_4):
Die NMR-Daten von 56 sind ebenfalls in der Literatur [48] angegeben. Das NMR-Spektrum der abgetrennten Fraktion (siehe Abbildung) zeigt nach Bandenlage und -integration genau das Bild, das für eine Mischung von 7o % 56 und 3o % 55 zu erwarten ist:

56



Zum Vergleich : NMR-Spektrum von 55:



Deutlich zu erkennen und in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[48] sind folgende Banden von 56 im NMR-Spektrum der 7o/3o-Mischung von 56 und 55 :

a) Das Multiplett des Vinyl-Protons bei δ = 5,3 ppm, die Integrationshöhe etwa so groß wie die der 2 olefin. Protonen von 55 (s.o.) ,

b) das Signal der doppelbindungsständigen Methylgruppe (m,schmal, 1,64 ppm),
c) die Signale der beiden Methylgruppen in 4-Position (o,89 und o,83 ppm),
d) das Dublett der Methylgruppe an C-3 hat laut Literatur [48] die Lage o,83 ppm/o,97 ppm ; d.h. der eine Peak fällt mit dem Signal der einen Methylgruppe an C-4 zusammen, der andere ist frei zu sehen. Im Spektrum der vorliegenden Mischung tritt er ebenfalls auf mit einer Schulter an der Seite zum höheren Feld, die als überlagertes Signal der einen Methylgruppe in 3-Stellung von 55 (δ= o,93) interpretiert werden kann.

54 [48] :

IR: Das IR-Spektrum zeigte Übereinstimmung mit den Literaturdaten [48] und dem Spektrum einer unabhängig synthetisierten Probe (8.5.2.).

NMR (CCl_4): Das NMR-Spektrum wich nur in einem Punkt von den Literaturangaben[48] ab: Das Singulett für die 2 Methylgruppen an C-3 lag bei δ= 1,o (Lit.: δ=o,7). Es war aber identisch mit dem der unabhängig synthetisierten Probe (8.5.2.).

Nachweis der Nebenprodukte 57 und 51 :

57 :

Der Nachweis des Ethers 57 als Nebenprodukt der Photolyse erfolgte durch analytische Gaschromatographie.
Bei Einspritzung des konzentrierten Pentanauszugs der Photolyse auf 4 Säulen verschiedener Polarität zeigte jeweils ein Peak, der 2-2,5 % der Gesamt-Produktintegration entsprach, genaue Übereinstimmung der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe des Ethers 57 (8.5.4.).

GC-Bedingungen und Retentionszeiten:

132,5 m SP 1ooo,	S. 6o°C:	52o5"
25,5 m M 814,	S. 7o°C:	5o1"
38 m OV1o1,	S. 8o°C:	1o24"
85 m PPG,	S.1oo°C:	3324"

Als Kontrollexperiment wurde unter denselben GC-Bedingungen ein konzentrierter Pentanauszug der Bestrahlung des Ketens 44 in TFE (8.2.6.) analysiert; es konnte, wie es chemisch zu erwarten war, kein Ether 57 nachgewiesen werden.

51[49]:

Der Nachweis des Aldehyds 51 als Nebenprodukt der Photolyse erfolgte durch analytische Gaschromatographie. (Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer unabhängig synthetisierten authentischen Probe, 8.4.1.). Der Nachweis in der (nicht konzentrierten) Original-Reaktionsmischung gelang nur auf einer unpolaren Säule: 38 m OV1o1, S. 8o°C: 1626".

Zum Retentionszeitvergleich auf einer polaren Säule (hier war auch nur eine kurze Säule geeignet) mußte ein konzentrierter Pentanauszug der entsprechenden Proben eingesetzt werden:
25,5 m Marlophen 814, S.85°C: 1298".

Entwicklung der Produktverhältnisse mit der Photolysedauer:

Vorbemerkung: Wie oben schon angegeben, wurden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs Proben der Photolysenmischung ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert. Es zeigte sich, daß eine Trennung der beiden Olefine 55 und 56 nur auf polaren Säulen (Marlophen 814, PPG, Carbowax) und bei niedrigen Säulentemperaturen möglich ist; unter diesen Bedingungen war aber die Integration des Kohlenwasserstoffs 53 durch das Tailing des Methanol-Peaks beeinträchtigt; ferner waren auf den polaren Säulen und unter den genannten Bedingungen die Retentionszeiten der polaren Produkte sehr lang und auch die Reproduzierbarkeit der Integration und des Auftretens der Nebenprodukte schlecht.
Eine Analyse auf einer unpolaren Säule (OV1o1) zeigte diese Nachteile nicht, brachte aber keine Trennung der beiden Olefine 55 und 56 .
Retentionszeiten der identifizierten Verbindun-

gen auf 3 Säulen (A: 38 m OV1o1, S.8o°C; B: 25,5 m Marlophen 814, S.6o°C; C: 84 m PPG, S.11o°C):

Säule	MeOH	53	56	55	54	(44)	57	51	(58)	(52)
A:	195"	4o8"	5oo"	5oo"	567"	854"	1o24"	1626"	2o57"	1835"
B:	125"	21o"	3o8"	317"	361"	767"	818"	3924"	-	4487"
C:	616"	1o49"	1327"	1349"	146o"	236o"	2882"	6641"	-	-

Die im folgenden aufgeführten Produktverteilungsdaten sind daher, wenn nicht anders spezifiziert, aus Einspritzungen auf 2 Säulen kombiniert.

Entwicklung der Produktverteilung während einer Bestrahlungsdauer von 32' (Absolutausbeuten in Klammern, Standard: Decalin):

Bestrahlungs-	Anteil (%) an						
zeit	44	53	55	56	54	57	51	sonst.Prod.
3,5	8o,o	5,o	6,1	3,1	2,2	o,7	o,5	2,4
7'	23,2	2o,7	25,3	11,5	5,9	2,1	1,3	1o,o
13'	1,8	29,4	33,5	14,8	5,7	2,3	-	12,5
		(19,3)	(22,o)	(9,7)	(3,7)			
22'	-	31,2	34,5	13,6	2,1	2,3	-	16,1
		(19,1)	(21,1)	(8,3)	(1,3)			
32'	-	31,3	32,6	1o,4	1,5	2,o	-	22,3
		(19,o)	(19,8)	(6,3)	(o,9)			

Setzt man die Ausbeuten an den 4 Hauptprodukten jeweils 1oo %, ergibt sich damit folgendes Bild:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an			
	53	55	56	54
3,5'	3o,4	37,2	18,9	13,4
7'	32,6	39,9	18,1	9,3
13'	35,2	4o,2	17,7	6,8
22'	38,3	42,3	16,7	2,6
32'	41,2	43,o	13,7	2,o

Die Photostabilität zeigt offensichtlich die Reihenfolge
53> 55 > 56 > 54.

Bestrahlung des Ketens 44 in Methanol bei -6o°C:

Es wurden Apparatur B und die in 9.4.2. beschriebene Prozedur verwendet.
Man setzte 17,1 mg 44 ein, die in o,3 ml wasserfreiem Dimethoxyethan gelöst und dann bei angeschalteter Lampe in 3 ml auf -6o°C vorgekühltes absolutes Methanol injiziert wurden. Die Bestrahlungsdauer betrug insgesamt 4o'.
Die gaschromatographische Analyse ergab in Art und Verhältnis der Produktzusammensetzung keine signifikante Abweichung vom Ergebnis der Bestrahlung bei Zimmertemperatur. Der Umsatz war nach 4o' Bestrahlung fast vollständig. (Anteil des Ketens 44 an der Gesamtproduktintegration: 2,1 %)

Bestrahlung des Ketens 44 in Methanol durch Pyrex

2o mg 44 (o,12 mmol) wurden in o,6 ml abs. MeOH gelöst (o,2 m-Lösung) und in Apparatur A, aber durch eine Brenner-Ummantelung aus Pyrexglas bestrahlt.
Nach 95' und 285' wurden Proben entnommen, nach insgesamt 55o' wurde die Bestrahlung abgebrochen.
Die gaschromatographische Analyse (38 m OV1o1 S. 8o°C) ergab folgende Produktverteilung:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an						
	44	53	55 u. 56	54	51	58	sonst.Prod.
95'	97,2	o,o15	o,o6	o,o4	o,14	2,o	o,55
285'	95,1	o,o3	o,15	o,1	o,18	1,6	2,84
55o'	9o,3	a)	a)	a)	a)	1,8	a)

a) Der Aldehyd 51 wurde nicht mehr gefunden; im Bereich niedriger Retentionszeiten fand man zahlreiche Neben- oder Sekundärprodukte, so daß keine Integration von 51 und 56 möglich war.

8.2.3. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit Methanol

Eine unbestrahlte Probe der Photolysenlösung aus Versuch 8.2.2. wurde über Nacht bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß stehengelassen und dann gaschromatographisch analysiert. Man fand nur das Keten 44 und keine weiteren Produkte.
Die Bildung eines neuen Produkts in nachweisbarer Menge war erst nach einigen Tagen zu beobachten.

Retentionszeit auf 38 m OV101, S. 80°C : 2o57".

In Analogie zur Chemie der anderen in dieser Arbeit untersuchten Ketene wurde dieses Produkt als 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäuremethylester 58 aufgefaßt. Eine weitergehende Charakterisierung und Identifizierung wurde nicht durchgeführt.

8.2.4. Bestrahlung des Ketens 44 in MeOD

29,9 mg 44 (o,18 mmol) wurden in 9 ml MeOD (Merck) gelöst (o,o2 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt. In kurzen Zeitabständen (s.u.) wurden Proben gezogen, die Gesamt-Bestrahlungsdauer betrug 21'.
Wegen der relativ raschen Reaktion des Ketens mit MeOD (vgl. 8.2.5.) ist 44 nach längerer Aufbewahrung der Proben zum Ester 58 umgesetzt.
Die gaschromatographische Analyse zeigte folgendes Ergebnis (GC-Bedingungen siehe 8.2.2.):

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an					
	53	55	56	54	58	sonst.Prod.
3'[a]	1,8	1,9	1,5	o,9	93,9	-
6'	14,o	15,5	1o,7	5,1	48,3	6,4
1o'	18,9	21,o	12,o	2,7	32,3	13,1
21'	25,2	23,o	7,9	2,1	35,o	6,8

a) Lampe wohl noch nicht voll aufgeheizt, daher kaum Umsatz

Setzt man die Ausbeuten an 53,54,55 sowie 56 gleich 1oo %, ergibt sich gemäß den unterschiedlichen Photostabilitäten der Produkte unter den Reaktionsbedingungen folgendes Bild:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an			
	53	55	56	54
3'	19,5	31,1	24,6	14,8
6'	3o,9	34,2	23,6	11,3
1o'	34,6	38,5	21,9	5,o
21'	43,3	39,5	13,6	3,6

Die Identifizierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitvergleich (GC-Bedingungen und Retentionszeiten vgl. 8.2.2.).

Anmerkung: Das handelsübliche CH_3OD (Merck) ist offensichtlich von schwankender Qualität. Mehrere frisch geöffnete Flaschen enthielten CH_3OD, das zur sofortigen Abreaktion des Ketens zum Ester führte und daher für die Zwecke dieser Photolyse ungeeignet war.

D-Gehaltsbestimmung:
Aus der 1o' bestrahlten Photolysenlösung wurde ein konzentrierter Pentanauszug gewonnen (ca. 1o %ige Lösung) und zur GC-MS-Kopplung eingesetzt (Gerät siehe 5.5.). Dabei wurden 53, 55 und 56 auf einer Glaskapillarsäule (3o,5 m Marlophen 814,7o°C) getrennt und bei den so erhaltenen GC-Fraktionen, alternierend in Abständen von je o,5" die Intensität des Peaks m/e = 138 und des Peaks m/e = 139 gemessen und über einen Lichtschreiber abgebildet. Auf diese Weise erhielt man für jede der 3 Substanzen 2 Signale, die insgesamt jeweils dem Gehalt an undeuterierter (d_0) und deuterierter (d_1) Verbindung entsprachen.
Unter Beachtung der Isotopenkorrektur wurde aus den integrierten Kurven der Deuterierungsgrad bestimmt.

Dabei verwendete man als Maß für die Kurvenfläche die Summe der Einzelmeßwerte.

Es ergaben sich folgende Intensitäten und Deuterierungsgrade:

	53 + D-53	56 + D-56	55 + D-55
m/e = 138	48,79	6,34	15,42
m/e = 139	11,39	14o,22	248,15
d_o (%)	89,o	4,4	5,9
d_1 (%)	11,o	95,6	94,1

Als Kontrollversuch wurden die Gesamt-Massenspektren gemessen (2 Messungen pro GC-Peak); das o.a. Versuchsergebnis wurde dabei bestätigt.

8.2.5. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit MeOD

Eine unbestrahlte Probe der Photolysenlösung aus Versuch 8.2.4. wurde über Nacht bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß stehengelassen und dann gaschromatographisch analysiert. Man fand kein Keten 44 mehr sowie ein neues Produkt, dessen GC-Retentionszeit mit der des Produkts aus Dunkelversuch 8.2.3. identisch war.
Eine weitergehende Charakterisierung und Identifizierung wurde nicht durchgeführt.

8.2.6. Bestrahlung des Ketens 44 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)

34,6 mg 44 (o,21 mmol) wurden in 1o,4 ml TFE gelöst (o,o2 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt. In kurzen Zeitabständen (Tabelle s.u.) wurden Proben entnommen, um den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch zu analysieren. Eine Bestrahlung von 1o' Dauer führte zu fast vollständigem Umsatz des Ausgangsprodukts.

Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen siehe 8.2.2.) zeigte folgende Produktverteilung (alle GC-erfaßten Produkte = 1oo %): 53: 21,7 %, 56: 18,9 %, 55: 3o,1 %, 54: 8,2 %, 44: 3,2 %.
Die restlichen 17,9 % waren Nebenprodukte, die nicht identifiziert wurden. Der aus der Reaktion des Ketens 44 mit TFE zu erwartende Ester (8.2.7.) wurde nicht gefunden.
Als Absolutausbeute an den 4 Hauptprodukten wurde 58 % bestimmt (Standard: Decalin).
Die Identifizierung der 4 Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben auf 3 GC-Säulen verschiedener Polarität (wie 8.2.2., statt der 84 m PPG wurde eine 14o m Carbowax-Säule benutzt, S. 8o°C, 53: 1329", 56: 179o", 55: 1838", 54: 2o43" .)

Bei einer Bestrahlung von 2o' Dauer ergab sich folgende Entwicklung der Produktverhältnisse (Absolutausbeuten in Klammern):

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an					
	44	53	55	56	54	sonst.Prod.
3'	67,6	6,6	9,2	6,7	4,1	5,8
6'	32,3	14,5	2o,4	13,5	7,1	12,2
1o'	3,2	21,7	3o,1	18,9	8,2	17,9
	-	(16,o)	(22,1)	(13,9)	(6,o)	
2o'	-	27,6	27,4	6,9	5,4	32,8
		(16,1)	(16,o)	(4,o)	(13,2)	

Setzt man die Ausbeuten an den 4 Hauptprodukten gleich 1oo %, ergibt sich gemäß den unterschiedlichen Photostabilitäten der Produkte unter den Reaktionsbedingungen folgendes Bild:

Bestrahlungs-zeit	Anteil (%) an			
	53	55	56	54
3'	24,8	34,6	25,2	15,4
6'	26,o	36,8	24,3	12,7
1o'	27,5	38,1	24,o	1o,4
2o'	41,o	4o,7	1o,3	8,o

8.2.7. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 44 mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)

Eine unbestrahlte Probe der Photolysenlösung aus Versuch 8.2.6. wurde über Nacht bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß stehengelassen und dann gaschromatographisch analysiert. Man fand 79,1 % Keten und 2o,9 % eines neuen Produkts (Retentionszeit auf 38 m OV 1o1, S. 7o°C: 276o").
In Analogie zur Chemie der anderen in dieser Arbeit untersuchten Ketene wurde dieses Produkt als 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-carbonsäure-2',2',2'-trifluorethylester aufgefaßt.
Eine weitergehende Charakterisierung und Identifizierung wurde nicht durchgeführt.

8.3. Versuche zum 2,2,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexylkation 46

8.3.1. Dehydratisierung von 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol 6o

8.3.1.1. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon 59

Das Keton 59 wurde nach der Vorschrift von Millard und Rathke [85] durch erschöpfende Methylierung von Cyclohexanon mit KH/MeJ dargestellt:
Ansatz: 1,3 g Cyclohexanon (13,5 mmol)
Ausbeute: 1,8 g 59 als farbloses Öl (11,7 mmol, 86,7 % d.Th., 1o7 % d. Lit. [85])
Analyt. GC (38 m OV1o1, S. 7o°C): 6o1", 94 % rein.

IR- und NMR-Spektrum stimmten mit den Literaturangaben [85] überein.

8.3.1.2. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol 60[50]

Der Alkohol 60 wurde aus dem Keton 59 (8.3.1.1.) durch Reduktion mit $LiAlH_4$ nach der üblichen Vorschrift[86] dargestellt.
Ansatz: 0,35 g Keton 59 (2,3 mmol)
Ausbeute: 0,28 g Alkohol 60 (1,8 mmol; 78 % d.Th.)
Analyt. GC (38 m OV101, S. 80°C): 1044", 95 % rein.

IR- und NMR-Spektrum der Substanz stimmten mit den Literaturdaten[50,51] überein.
In 2 Ansätzen wurden 0,45 g Substanz dargestellt.

8.3.1.3. Dehydratisierung von 60

a) Mit Phosphorsäure:
100 mg 60 wurden in 0,3 ml Methanol gelöst und mit 1 ml 85 %iger Phosphorsäure versetzt. Die Mischung wurde 7 h bei 70°C erhitzt. (Weniger drastische Bedingungen führten nicht zu ausreichendem Umsatz.) Man verdünnte mit der zehnfachen Menge Wasser und extrahierte zweimal mit Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und vorsichtig am Rotavapor eingeengt. Die so erhaltene etherische Lösung wurde gaschromatographisch untersucht (30,5 m Marlophen 814,S. 70°C).Der Umsatz betrug ca. 75 %, es entstanden fast ausschließlich Produkte im Retentionszeitbereich der Alkane und Alkene des hier vorliegenden Grundgerüsts. Setzte man diese Produkte gleich 100 %, erhielt man folgende Produktverteilung:

Substanz	A	B	56	55	54	C
Ret.Zeit	232"	302"	338"	344"	384"	414"
Anteil (%)	19	31	13,2	4,8	29,9	2,1

A,B und C wurden nicht identifiziert. Die Identifizierung der 3 bekannten Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben auf zwei Säulen (die obige und 14o m CW, S. 8o°C, Retentionszeiten siehe 8.2.6.)

b) Mit $KHSO_4$:
8o mg 6o wurden mit 1 g $KHSO_4$ (p.a.) verrieben und diese Mischung im schwachen Vakuum (2oo mm Hg) 1,6 h bei 16o°C erhitzt.
Die entstehenden Produkte wurden in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Falle übergetrieben. Das Destillat wurde mit Ether aufgenommen, die etherische Lösung dreimal mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am Rotavapor vorsichtig eingeengt. Die so erhaltene etherische Lösung wurde gaschromatographisch untersucht.
Die Zusammensetzung war ähnlich der im Versuch mit H_3PO_4.
Es trat allerdings ein weiteres Produkt (D) auf.

Substanz	D	A	B	56	55	54	C
Anteil (%)	1o,7	25,4	18,2	15,9	3,2	24,2	2,4

D hatte auf 3o,5 m Marlophen 814, S. 7o°C eine Retentionszeit von 2o7". Für GC-Bedingungen und Identifizierung der bekannten Verbindungen gilt das im Abschnitt a) Gesagte.

8.3.2. Versuche zur Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanontosylhydrazon 61

Man verfuhr in Anlehnung an die Vorschrift für 7.3.1.:
5o5 mg Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazid (Merck) (2,7 mmol) wurden in der kleinstmöglichen Menge siedendem absoluten Methanol (o,55 ml) gelöst. Zu dieser Lösung gab man 36o mg Keton 59 (2,3 mmol) und 3 Tropfen HCl-gesättigtes Methanol und kochte noch 5 Stunden unter Rückfluß.

Man ließ die Mischung über Nacht im Kühlschrank stehen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser und kaltem Ether gewaschen und IR-spektroskopisch untersucht (Lösung in $CHCl_3$). Das erhaltene Spektrum zeigte gute Übereinstimmung mit dem des reinen Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazids. Da offensichtlich kein wesentlicher Umsatz stattgefunden hatte, wurde der Versuch mit fünffacher Reaktionsdauer wiederholt.

Der nun erhaltene Niederschlag erwies sich als eine neue Substanz, die nach Analyse auf Dünnschichtplatte nur noch Spuren von Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazid aufwies. Sie war in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 löslich. Das IR-Spektrum ($CHCl_3$) zeigte im Bereich von 625 -1650 cm^{-1} gute Übereinstimmung mit dem des Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazids bis auf eine veränderte Lage der $-SO_2-N=$-Banden (1330,m und 1145,s gegenüber 1335,m und 1165,s beim Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazid). Die NH-Bande des letzteren bei 3350 cm^{-1},m fehlte bei dem neuen Produkt ganz.

Das NMR-Spektrum ($CHCl_3$) zeigte lediglich ein Dublett bei δ= 2,4 ppm und ein Multiplett bei δ= 6,5 - 7,5 ppm (Verhältnis 6 : 8,6).

Gaschromatographische Analyse der überstehenden Lösung ergab als Hauptbestandteile neben dem Lösungsmittel das Keton 59 (Ausgangsprodukt) und 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol 60. Der letztere Alkohol wurde durch Vergleich der Ret.zeiten mit denen einer authentischen Probe auf 2 Säulen identifiziert.

Substanz	38 m OV101 S. 80°C	30,5 m M 814 S. 100°C	Anteil (%)
59	780"	588"	48,7
60	1032"	1216"	49,8
sonst.Prod.	-	-	1,6

Der obige Versuch wurde nochmals in Methanol wiederholt mit prinzipiell gleichem Ergebnis, die relative Ausbeute an Alkohol war lediglich geringer (85,2 % Keton 59, 12,9 % Alkohol 60, 1,9 % sonstige Produkte).

Aus den Befunden ist zu folgern, daß es nicht zu der gewünschten Kondensation zum Tosylhydrazon 61 gekommen war, sondern nur zu einer H-Übertragung zwischen Toluolsulfonsäure-(4)-hydrazid und dem Keton 59 .

8.3.3. Versuch zur Darstellung des 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanonhydrazon 62

277 mg Keton 59 (1,8 mmol) und 45o mg 8o %iges Hydrazinhydrat (Baker) (ca. 7,2 mmol) wurden in 2,5 ml Diethylenglykoldimethylether 16 Stunden bei 15o°C erhitzt. Man ließ 3 Stunden im Kühlschrank abkühlen. Da kein Niederschlag ausfiel, wurde die Mischung mit Ether aufgenommen, die organische Phase 6 mal mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Gaschromatographische Analyse des so gewonnenen Materials ergab 96,8 % Keton 59 , 2,3 % Alkohol 6o , o,9 % sonstige Produkte. (Bedingungen wie bei 8.3.2.)
Auch das IR-Spektrum der Substanz ergab keinen Hinweis auf Vorhandensein des gewünschten Hydrazons.

8.4. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51 und 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52 : Synthesen und Photolysen

8.4.1. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51

8.4.1.1. 2,2-Dimethyl-4,6-dioxocyclohexan-1-carbonsäureethylester 63[55)]

Der Ester 63 wurde nach der Vorschrift von Steiner und Willhalm[55)] durch Kondensation von Malonsäurediethylester mit Mesityloxid dargestellt.

Ansatz: 12o g Malonsäurediethylester (o,75 mol)
74 g Mesityloxid (o,75 mol)
Ausbeute: 144,6 g Dion 63 als gelbes Öl
(o,68 mol; 9o,7 % d. Th., 94,5 % d.Lit.[55])

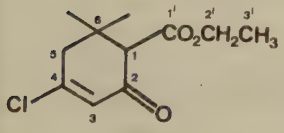
IR- und NMR-Spektrum stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.
Eine Probe von 63 verdanke ich Herrn Georg Hellwig.

8.4.1.2. 4-Chloro-6,6-dimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester 64[55]

Ester 64 wurde durch Umsetzung von 63 mit PCl_3 nach der Vorschrift von Steiner und Willhalm[55] dargestellt.
Ansatz: 6o g 63 (o,28 mol)
23,6 g PCl_3 (o,17 mol)
Ausbeute: 43,2 g 64 als farbloses Öl (o,19 mol; 67,8 % d. Th. , 113 % d. Lit.[55])
$Kp_{o,3}$: 8o °C Lit.[55]: $Kp_{o,4}$: 94 - 96 °C .
Analyt. GC (2o m Marlophen 814, S. 11o°C) : 396o", 99,5 % rein.

IR (Film): 296o,m/1725,s/167o,s/1615,s/1465,w/1415,w/139o,w/137o,m/1342,m/1318,m/1265,m/123o,m/118o,m/1155,s/1122,m/1o35,m/895,w/852,m/8oo,w

NMR (CCl_4):



δ /ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,1o	s	3 H	6 - CH_3
1,15	s	3 H	6 - CH_3
1,32	t,J=7Hz	3 H	3' - CH_3
2,5o	m,schmal	1 H	5 - H
2,8o	m	1 H	5 - H
3,o5	s	1 H	1 - H
4,1o	q,J=7Hz	2 H	2' - CH_2
6,1o	m	1 H	3 - H

In zwei Ansätzen wurden insgesamt 1oo g Substanz dargestellt.

8.4.1.3. 2,2-Dimethyl-6-oxo-1-cyclohexancarbonsäureethylester 65[55)]

Der Ester 65 wurde nach der Vorschrift von Steiner und Willhalm[55)] durch katalytische Hydrierung von 64 (8.4.1.2.) dargestellt.
Ansatz: 18,8 g 64 (81,5 mmol)
Ausbeute: 7,3 g 65 (36,8 mmol; 45,2 % d.Th.; 5o % d. Lit.[55)])
Analyt. GC (2o m Marlophen 814, S. 11o°C): 168o"; 99,6 % rein.

IR- und NMR-Spektrum zeigten Übereinstimmung mit denen einer authentischen Probe. Letztere Spektren wurden mir von Herrn Georg Hellwig zur Verfügung gestellt.

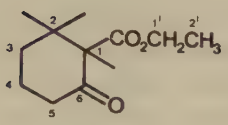
In 2 Ansätzen wurden insgesamt 2o,9 g Substanz dargestellt.

8.4.1.4. 1,2,2-Trimethyl-6-oxo-1-cyclohexancarbonsäureethylester 66[56)]

9,1 g Ester 65 (45,9 mmol) wurden in 4o ml wasserfreiem Benzol gelöst und mit 1,o8 g Natrium (47,o mmol) versetzt. Man erhitzte unter Rückfluß bis zur Auflösung des Natriums (3 h) und ließ dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Es wurden unter Rühren 8,7 g Methyljodid (61,3 mmol) zugegeben. Hierauf erhitzte man 1o h bei 8o°C unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung gab man die hellgelbe trübe Mischung in 25o ml wäßrige Kochsalzlösung. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingedampft. Das Produkt wurde destilliert.
Ausbeute: 6,75 g 66 als farbloses Öl (31,8 mmol; 69,3 % d.Th.)
$Kp_{o,3}$: 65°C
Analyt. GC (2o m Marlophen 814, S. 11o°C): 192o", 9o % rein.

IR (Film): 294o,s/17o5,s/145o,m/139o,m/137o,m/125o,m/122o,s/1o9o,m/1o3o,m/93o,w/ 855,w

NMR (CCl_4):



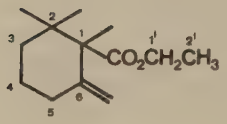
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
0,80	s	3 H	1,2,2-CH_3
1,13	s	3 H	
1,17	s	3 H	
1,29	t,J=7Hz	3 H	2'-CH_3
1,53-3,00	c	6 H	3,4,5-CH_2
4,09	q,J=7Hz	2 H	1'-CH_2

8.4.1.5. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbonsäureethylester 67[57)]

Durch einstündiges Rühren unter Argon bei 70 - 75°C wurde aus 2,1 g (0,07 mol) einer ca. 80 %igen NaH-Dispersion, aus der zunächst das Mineralöl durch dreimaliges Waschen mit je 20 ml trockenem Pentan, Dekantieren und Trocknen im Vakuum entfernt worden war, und 25 ml wasserfreiem DMSO (Merck, 0,03 % H_2O) das Dimethylsulfoxid-Carbanion generiert.
Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlte man auf Raumtemperatur ab und injizierte zu der dunkelgrünen Lösung durch ein Septum 25,6 g (71,6 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 65 ml wasserfreiem DMSO. Nach 10 min gab man zu der nun orangebraunen Lösung 6,5 g (30,6 mmol) Ketoester 66 in 10 ml wasserfreiem DMSO und rührte 36 h bei 50°C. Zur Aufarbeitung gab man das Gemisch in 200 ml Wasser und extrahierte dreimal mit Pentan. Die vereinigten Pentanphasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand kurzwegdestilliert.
Ausbeute: 5,4 g 67 als farbloses Öl (25,7 mmol; 84 % d.Th.)
Analyt. GC (20 m Marlophen 814, S. 110°C): 744", 90 % rein.
Das Material wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

IR (Film): 3085,w/2970,sh/2930,s/2865,m/1720,s/1635,w/1450,m/1390,m/1368,m/1245,m/1220,s/1155,m/1090,s/1025,w/898,m/868,w

NMR (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
0,80	s	3 H	1,2,2-CH_3
1,02	s	3 H	
1,22	s	3 H	
1,26	t,J=7Hz	3 H	2'-CH_3
1,38-2,81	c	6 H	3,4,5-CH_2
4,01	q,J=7Hz	2 H	1'-CH_2
4,71	m,schmal	1 H	olefin. H
4,83	m,schmal	1 H	olefin. H

8.4.1.6. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-methanol 68[57)]

Alkohol 68 wurde gemäß der Vorschrift von Vogt und Schinz[57)] durch Reduktion des Esters 67 mit $LiAlH_4$ dargestellt.

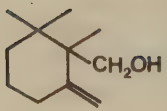
Ansatz: 5 g 67 (23,8 mmol)

Ausbeute: 4 g 68 als farbloser öliger Festkörper (23,8 mmol; 100 % d. Th., 102 % d.Lit.[57)])

Das Material wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

IR (CCl_4): 3560,w/3520-3150 (breit)/3090,w/2970,sh/2940,s/2870,m/1635,w/1458,m/1395,m/1368,m/1298,w/1232,w/1170,w/1135,w/1045,s/1030,s/908,m/858,w/683,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
0,85	s	6 H	Geminal-Methyl-H
1,00	s	3 H	CH_3 an C-1
1,20-2,40	c	7 H	Methylen-H,Hydroxy-H
3,42-3,88	m	2 H	Methanol-CH_2
4,64	m,schmal	1 H	Olefin. H
4,87	m,schmal	1 H	Olefin. H

8.4.1.7. 1,2,2-Trimethyl-6-methylencyclohexan-1-carbaldehyd 51

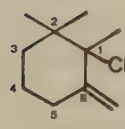
Zu einer Lösung von 2 g Alkohol 68 (11,9 mmol) und 7,5 g Dicyclohexylcarbodiimid (36,4 mmol) in 50 ml DMSO gab man o,6 g kristallisierte H_3PO_4 (98 %ig) (6 mmol) und rührte über Nacht. Unter Kühlung mit einem Eisbad fügte man dann 25 ml verd. Salzsäure hinzu und rührte eine weitere Stunde. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und dreimal mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit 15o ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether/Petrolether (1 : 1) extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen wurden zweimal mit wäßr. Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen, der Rückstand kurzwegdestilliert.
Rohausbeute: 1,3 g (7,8 mmol, 65,5 % d.Th.)

Zur Identifizierung und nachfolgenden Photolyse wurde eine Probe des Materials am präp. GC abgetrennt. Man erhielt einen weißen Festkörper vom Schmp. 95 - 97°C (Lit.[57] : 98 - 1o1°C).

Präp. GC (1,6 m SE 3o, S. 145°C): 25' .
Analyt. GC (38 m OV1o1, S. 8o°C): 1626"; 99,4 % rein.

IR (CCl_4): 3o8o,w/2935,s/287o,m/2725,sh/27oo,w/172o,s/1632,m/1445,m/139o,m/137o,m/1275,w/1218,w/117o,w/1115,w/9o5,s/715,w/668,w

NMR (CCl_4):



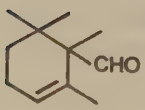
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,7o	s	3 H	1,2,2 - CH_3
o,93	s	3 H	
1,o2	s	3 H	
1,22-1,85	c	4 H	3,4 - CH_2
1,85-2,3o	m	2 H	5 - CH_2
4,64	m,schmal	1 H	olefin. H
4,9o	m,fein aufgespalten	1 H	olefin. H
9,4o	s	1 H	Aldehyd - H

8.4.2. 1,2,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-1-carbaldehyd 52

o,8 g Aldehyd 51 (3,8 mmol; kurzwegdestilliertes Material) wurde in 6 ml absolutem Benzol gelöst, mit o,5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und eine Stunde lang bei 8o°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung einmal mit wäßr. $NaHCO_3$-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen, dann die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.
Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.
Ausbeute: o,35 g als farblose Flüssigkeit (1,7 mmol; 44 % d. Th.)
Analyt. GC (25,5 m Marlophen 814, S. 8o°C): 1668", 95,3 % rein.

Für die Identifizierung und zum Einsatz in die Photolyse wurde eine Probe des Materials am präp. GC abgetrennt.
Präp. GC (1 m Marlophen 814, S. 13o°C): 13'.
Lt. analyt. GC (s.o.) 99,5 % rein.

IR (CCl_4): 292o,s/288o,sh/285o,sh/271o,w/171o,s/145o,m/1385,m/1368,m/1222,w/118o,w/11o5,w/1o8o,w/1o25,w/1o1o,w/9o8,w/885,w/655,w



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,77	s	3 H	Methyl-H
	o,84	s	3 H	Methyl-H
	o,92	s	3 H	Methyl-H
	1,18-2,13	c	4 H	Methylen-H
	1,29-1,43	m,schmal	3 H	Vinyl-Methyl-H
	5,o5-5,23	m	1 H	Vinyl-H
	9,21	s	1 H	Aldehyd-H

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O$ (21o,3)

ber.:	C = 79,47	H = 1o,91
gef.:	C = 79,33	H = 1o,99

8.4.3. Vergleichende Bestrahlungen von 44 , 51 und 52 in Methanol

Die folgenden 3 Photolysen wurden zeitlich direkt hintereinander unter gleichen Bedingungen durchgeführt:

a) 32 mg 51 (GC-abgetrenntes Material) (o,19 mmol) wurden in 9,5 ml abs. Methanol gelöst (o,o7 m-Lösung) und in Apparatur A sofort bestrahlt.
Zur Verfolgung der Reaktion entnahm man in kurzen Zeitabständen analytische Proben zur gaschromatographischen Analyse. Die Gesamtbestrahlungsdauer betrug 2o'. Als Hauptprodukt entstand das Olefin 55 , daneben 54 und 56 (siehe Tabelle). Eine Entstehung d. Methylethers 57 konnte auch bei 2o' Bestrahlungsdauer nicht beobachtet werden. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben auf 3 GC-Säulen unterschiedlicher Polarität. (38 m OV1o1, 84 m PPG, 14o m Carbowax; GC-Bed. und Retentionszeiten siehe 8.2.2. und 8.2.6.)

Entwicklung der Produktzusammensetzung mit der Bestrahlungszeit:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an					Absolutausb.(%)
	55	56	54	51	sonst.Prod.	an 54,55,56
3,5'	31,2	1,3	5,5	53,7	8,3	9o,2
6'	65,6	4,6	11,3	5,9	12,6	83,9
12'	72,4	5,o	6,3	o,6	15,7	7o,5

Die Absolutausbeuten sind bezogen auf umgesetzten Aldehyd; Standard: Decalin.

b) Ein analoger Versuch wurde mit 52 (gleiche Menge, Konzentration und Bestrahlungsdauer) durchgeführt.

Tabellarisch zusammengefaßt ergab sich folgendes Ergebnis:

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an					Absolutausb. (%)
	55	56	54	52	sonst.Prod.	an 54, 55, 56
3,5'	1,o	77,9	7,9	5,8	7,4	88,3
6'	1,8	81,2	6,8	o,6	9,6	78,3
12'	6,4	73,1	4,3	-	16,2	67,9

Die 2o' lang bestrahlten Proben der beiden Photolysen wurden vereinigt und davon ein konzentrierter Pentanauszug angefertigt. Auch in diesem war gaschromatographisch kein Anteil an Ether 57 nachzuweisen; unter den angewendeten Bedingungen und Bestrahlungsdauern war also ein Entstehen von 57 als Sekundärprodukt aus den Olefinen 54 , 55 und 56 nicht nachzuweisen.

c) Die Bestrahlung einer entsprechenden Lösung des Ketens 44 unter den gleichen Bedingungen lieferte folgendes Ergebnis (Absolutausbeuten in Klammern):

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an							
	44	53	55	56	54	57	51	sonst.Prod.
3,5'	8o,o	5,o	6,1	3,1	2,2	o,7	o,5	2,4
7'	23,2	2o,7	25,3	11,5	5,9	2,1	1,3	1o,o
13'	1,8	29,4	33,5	14,8	5,7	2,3	-	12,5
			(19,3)	(22,o)	(9,7)	(3,7)		

8.5. Vergleichssubstanzen

8.5.1. 1,5,5-Trimethylbicyclo[4.1.o] heptan 53

Vorbemerkung : Man beachte unbedingt die in der Literatur[87] geschilderten Vorsichtsmaßnahmen gegen Diazomethanexplosionen !!

7o mg (o,56 mmol) 1,3,3-Trimethylcyclohexen 37 wurden in o,7 ml GC-abgetrenntem Decalin gelöst und mit 1oo mg wasserfreiem, reinem CuCl versetzt. In diese Mischung wurde unter Rühren gasförmiges Diazomethan eingeleitet (Generierung des CH_2N_2 in der für das Gaspar - Roth - Verfahren üblichen Standardapparatur[87] aus N-Nitroso-N-methylharnstoff und KOH in Decalin).
Die Umsetzung wurde gaschromatographisch verfolgt.
Portionsweise Zugabe von 8 g Nitroso-methylharnstoff (78 mmol) führte zur Bildung von 1 % Cyclopropanierungsprodukt, eine weitere Zugabe derselben Menge zu insgesamt 2,5 % Cyclopropanierungsprodukt lt. GC (bezogen auf das nicht umgesetzte 37).
Wegen Vergiftung des Katalysators durch Bildung polymerer viskoser Produkte wurde die Reaktion hier abgebrochen.
Eine Darstellung des reinen 53 war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge von 37 und der geringen Reaktivität dieses Olefins nicht möglich. (Setzte man statt 37 Cyclohexen ein, so erhielt man bei gleichen Bedingungen und Mengen schon bei Einsatz von 3 g Nitrosomethylharnstoff 2o % Norcaran.)

Die Retentionszeiten des oben dargestellten Cyclopropanierungsprodukts waren mit denen des 53 aus der Photolyse auf vier GC-Säulen verschiedener Polarität identisch (siehe 8.2.2.).

8.5.2. 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54[48]

8.5.2.1. 1,2,2,6-Tetramethylcyclohexanol

Zu einer Lösung von o,8 g (5,7 mmol) 2,6,6-Trimethylcyclohexanon (Ega-Chemie) in 2o ml absolutem Ether tropfte man unter Argon-Atmosphäre innerhalb einer halben Stunde 8 ml einer 1,4-molaren Lösung von Methyllithium in absolutem Ether. Es wurde noch 3 Stunden gerührt und dann durch Eingießen in 4o ml Wasser hydrolysiert. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen mit wäßr. NaCl-Lösung gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am

Rotavapor eingedampft.
Die gaschromatographische Analyse zeigte vollständigen Umsatz des Ausgangsprodukts und das Entstehen zweier Hauptprodukte (offensichtlich die beiden möglichen Isomeren des zu erwartenden Alkohols). Das Produkt wurde ohne weitere Charakterisierung und Identifizierung im nächsten Schritt eingesetzt.
Analyt. GC (5o m Marlophen 814, S. 1oo°C): 938", 49,8 %; 1o65", 45,1 %; sonstige Produkte 5,1 %.

8.5.2.2. 1,2,3,3-Tetramethyl-1-cyclohexen 54[48)]

Das nach 8.5.2.1. dargestellte Gemisch der stereoisomeren 1,2,2,6-Tetramethylcyclohexanole wurde in 1o ml Methanol gelöst, mit 2 ml 85 %iger Phosphorsäure versetzt und unter Rühren 24 h bei 8o°C erhitzt. Zur Aufarbeitung goß man die Mischung in 4o ml Wasser und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Ether. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit wäßr. NaCl-Lösung gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und vorsichtig am Rotavapor eingedampft.
Ausbeute: o,6 g gelbes Öl (ca. 75 % d. Th.)

Die gaschromatographische Analyse des Produkts zeigte folgende Zusammensetzung (5o m Marlophen 814, S. 1oo°C):

Retentionszeit	Substanz	Anteil (%)
379"	olef. Nebenprod.s.u.	13,3
393"	54	79,5
938"	Ausgangsprodukt	o,5
1o65"	"	2,4
	Sonstige Produkte	4,3

Unter anderen GC-Bedingungen (14o m CW, S. 75°C) war eine analyt. Auftrennung der olefin. Nebenprodukte möglich.

Die o.a. 13,3 % setzten sich zusammen aus:

Retentionszeit	Substanz		Anteil (%)
1735"	56		8,5
1757"	96	(8.5.2.3.)	4,1
1779"	55		o,7

Zwecks Identifizierung wurden Proben von Haupt- und Nebenprodukten am präp. GC abgetrennt.
Präp. GC (6 m DC 2oo, S. 125°C): Olefin.
Nebenprodukte 49', 54 55' .
Analyt. GC (Bed. s.o.): Olefin. Nebenprodukte 99,3 % rein; 54 99,4 % rein.

54 :
NMR- und IR-Spektrum zeigten Obereinstimmung mit den Literaturangaben[48] und den Daten des entsprechenden aus der Photolyse erhaltenen Materials (vgl. 8.2.2.).

Olefinische Nebenprodukte:
Das IR-Spektrum der abgetrennten Fraktion zeigte die für 56 und 96 charakteristischen Banden. Das NMR-Spektrum der Mischung zeigte bezügl. Bandenlage und Integration die für eine 2 : 1-Mischung aus 56 und 96 zu erwartenden Signale.

Zum Vergleich wurden herangezogen:
Die Literaturdaten[48,88] , das IR- und das NMR-Spektrum der abgetrennten Probe 56 aus der Photolyse 8.2.2. und das IR- und NMR-Spektrum einer unabhängig synthetisierten Probe von 96 (8.5.2.3.).

8.5.2.3. 1,1,3-Trimethyl-2-methylencyclohexan 96[89]

Das Olefin 96 wurde nach der Vorschrift von Lardelli und Jeger[89] durch Wolff-Kishner-Reduktion von β-Cyclocitral dargestellt.

Ansatz: 3 g β-Cyclocitral (19,7 mmol)
Ausbeute: 2,1 g 96 als farbloses Öl (15,2 mmol; 77 % d.Th., 88 % d.Lit.[89])
Präp. GC (6 m Carbowax, S. 110°C): 35'
Analyt. GC d. abgetr. Materials (50 m Marlophen 814, S.70°C): 90 % rein.

IR (CCl_4): 3090,w/2910,s/2870,sh/1632,m/1455,m/1400,w/1380,m/1362,w/1210,w/1170,w/1062,w/962,w/940,w/898,s/688,w/640,w

NMR (CCl_4):

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,10	s	3 H	Geminal-Methyl-H
1,16	s	3 H	Geminal-Methyl-H
4,57	m,schmal	1 H	Olefin. H
4,70	m,schmal	1 H	Olefin. H
0,83-2,60	c	10 H	übrige H

Ein scharfes s bei δ = 1,02 (Integration ca. 1,5 H) kann als Teil des für die Methylgruppe an C-3 zu erwartenden Signals interpretiert werden.

8.5.3. 1-Methoxy-1,2,3,3-tetramethylcyclohexan 57

Nach dem Verfahren von Brown und Rei[90] wurden zur Darstellung von 57 zwei Alkoxymerkurierungen des Olefins 55 durchgeführt.

a) Mit Quecksilberacetat:
580 mg Quecksilberacetat (1,82 mmol) wurden in 1,8 ml absolutem Methanol suspendiert. Unter starkem Rühren gab man 250 mg 55 (1,81 mmol) in 0,3 ml absolutem Methanol hinzu. Da die Mischung sich nicht aufklarte, rührte man über Nacht und arbeitete 3/4 davon wie folgt auf:
Das nicht umgesetzte Quecksilberacetat wurde abfiltriert, das Filtrat mit 1,5 ml 3 m-Natronlauge und dann mit 1,5 ml einer alkalischen wäßrigen $NaBH_4$-Lösung (0,5 m an $NaBH_4$, 3 m an NaOH)

versetzt und 2 h gerührt. Der zusammengeklumpte Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und zweimal mit Pentan extrahiert, der gesammelte Pentanextrakt mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet.
Gaschromatographische Analyse (25,5 m Marlophen 814, S. 6o°C) ergab folgende Zusammensetzung:

Retentionszeit	Substanz	Anteil (%)
321"	55	44,o
818"	57	26,6
884"	1,2,2-Trimethyl-6-methylen-1-methoxy-cyclohexan 97	7,1
2o1o"	2,3,3-Trimethyl-1-methoxymethyl-1-cyclohexen 98	4,o
-	sonst.Produkte	18,3

Das letzte Viertel der Mischung wurde noch einen Tag gerührt und dann wie oben aufgearbeitet. Die GC-Analyse zeigte, daß sich zwar der Anteil des Olefins um weitere 1o % vermindert, der Anteil des erwünschten Ethers 57 aber nicht vermehrt hatte.

b) Mit Quecksilbertrifluoroacetat:
Der obige Versuch wurde mit dem gleichen Ansatz, aber mit $Hg(CF_3COO)_2$ statt Quecksilberacetat wiederholt, um einen höheren Umsatz zu erzielen. (Reaktionsdauer 1o h).
Die gaschromatographische Analyse des am Schluß anfallenden Pentanextrakts ergab folgendes Ergebnis (Bed. s.o.):
55 : 8,2 %, 57 : - , 97 : 47,8 %, 98 : 38,9 %, sonstige Produkte : 5,1 %.

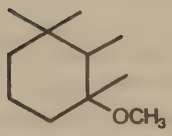
Zur Identifizierung wurden die Produkte am präp. GC abgetrennt. (4,1 m Marlophen 814, S. 125°C): 55: 2o', 57: 45', 97 : 51', 98 : bei Maximaltemperatur ausgeheizt.

57 :

Das Material war lt. GC 94,1 % rein (Verunreinigung 97). Auch bei sehr langen Retentionszeiten auf polaren Säulen (84 m PPG, 13o m SP 1ooo) wurde keine Aufspaltung des Peaks als Anzeichen des Auftretens von 2 Isomeren beobachtet.

IR (CCl_4): 2925,s/2825,w/146o,m/1388,w/1375,w/1365,w/1348,w/ 1292,w/1272,w/1222,w/119o,m/1o9o,s/1o8o,s/ 965,w/938,w/895,w/ 865,w/842,w

NMR (C_6D_6): 25o MHz-Spektrum, gepulst; TMS und C_6D_6 als Standards. Sehr wenig Substanz.
Das Spektrum in zwei Ausführungen (Übersichtsspektrum und gedehntes und integriertes Spektrum) ist auf den beiden nachfolgenden Seiten abgebildet.

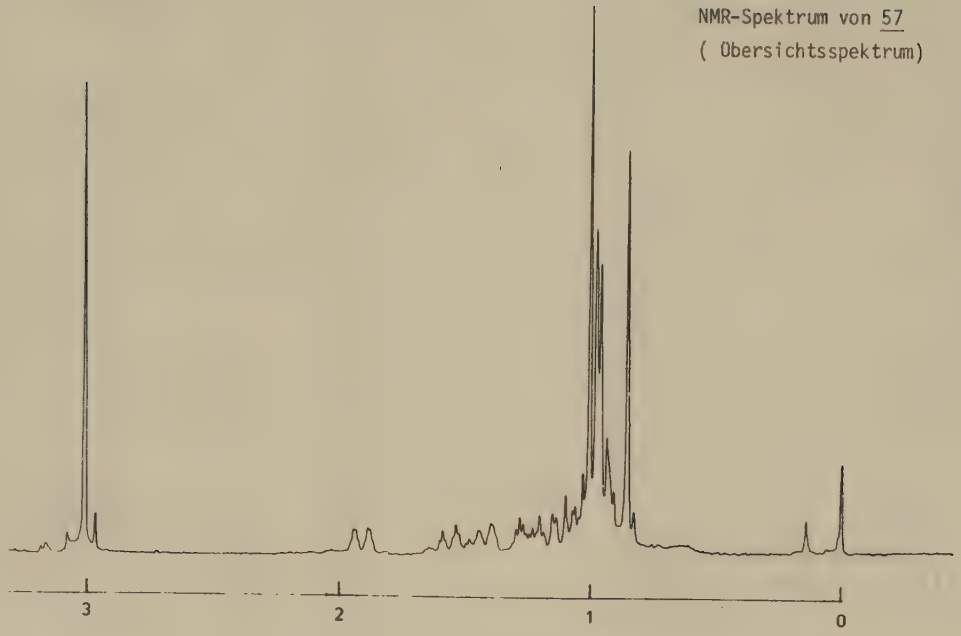


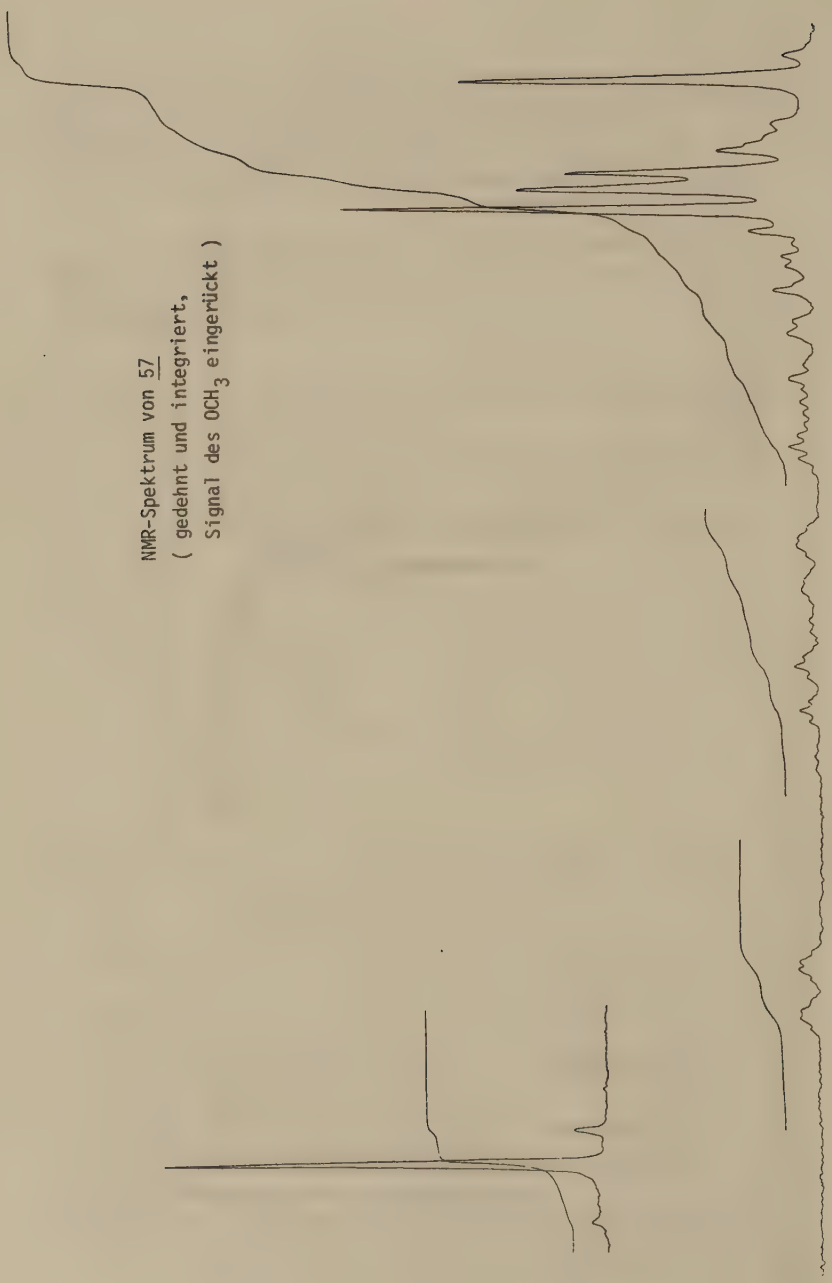
57

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,82-1,32	c (mehrere s und m)	16 H	s.u.
1,36-1,68	m	2 H	Methylen-H oder Methin-H
1,85-1,97	d,J=15 Hz	1 H	"
3,o1	s	3 H	Methoxy-Methyl-H

Das einzige unproblematische Signal ist das Methoxy-Singulett, aus dessen Integrationshöhe sich auch das Maß für die Integrationshöhe eines Protons gewinnen läßt.
Welchem Proton das von den anderen Signalen abgesetzte Dublett bei δ = 1,85-1,97 entspricht, ist unklar. Nach der Kopplungskonstante könnte

NMR-Spektrum von 57
(Übersichtsspektrum)





NMR-Spektrum von 57
(gedehnt und integriert,
Signal des OCH_3 eingerückt)

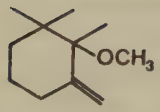
es sich um eine geminale Kopplung, möglicherweise mit einem der beiden Protonen δ = 1,36 - 1,68 handeln. Die Signalgruppe δ = o,82 - 1,32 muß u.a. die Signale der 4 Methylgruppen am Ring enthalten, für die in 1. Näherung 3 Singuletts und ein Dublett zu erwarten sind.
Nach Form und Integration sind zwei Signale bei δ = o,85 und δ = 1,o1 als Singuletts (jeweils 1 Methylgruppe) anzusprechen. Der Zwischenraum,der 3 verschieden hohe scharfe Signale bei δ = o,98; o,96; o,94 (in absteigender Reihenfolge) enthält, entspricht lt. Integration 7 Protonen, d.h. 2 Methylgruppen und einem weiteren Proton (Methylenproton am Ring).

Inwieweit die undurchsichtige Situation dadurch entsteht, daß doch, entgegen dem GC-Befund, 2 Isomere vorliegen, oder daß bei einer derart verdünnten Lösung und mit dieser Aufnahmetechnik keine korrekten Integrationen erhalten werden, kann nicht entschieden werden.

97:

Das abgetrennte Material war 93,2 % rein lt. GC.

IR (CCl_4): 3o8o,w/293o,s/2822,m/164o,w/145o,sh/144o,m/1388,m/1369,m/129o,w/12oo,w/113o,s/1o95,s/1o58,m/9o5,s/ 869,m



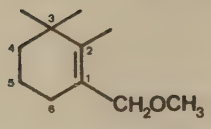
NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,8o	s	3 H	Methyl-H
	o,92	s	3 H	"
	1,1o	s	3 H	"
	o,75-2,27	c	6 H	Methylen-H
	2,94	s	3 H	OCH_3
	4,66	m,schmal	1 H	Olefin. H
	4,9o	m,schmal	1 H	Olefin. H

98:

Das abgetrennte Material war lt. GC 98 % rein.

IR (CCl_4): 292o,s/146o,m/1387,m/1375,m/136o,w/1188,m/11o5,s/1o78,s/945,w/9o5,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,o2	s	6 H	3-CH_3
1,25-1,82	m	4 H	4,5-CH_2
1,82-2,17	m	2 H	6-CH_2
1,62	m,schmal	3 H	2-CH_3
3,17	s	3 H	OCH_3
3,73	s	2 H	-CH_2O-

9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.

9.1. Versuche zur Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-carbonyl-cyclobutan 71

9.1.1. 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1-carbonsäurechlorid 7o

1,5 g 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1-carbonsäure 69[61] (9,6 mmol) wurden in 4,9 g Thionylchlorid (41,1 mmol) gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluß 1 h bei Zimmertemperatur gerührt, dann bei 8o°C 1 h unter Rückfluß erhitzt, im Anschluß daran wurde die Mischung noch über Nacht gerührt.
Destillation des Rohprodukts in einer getrockneten Apparatur lieferte das gewünschte Säurechlorid als farblose Flüssigkeit.
(Belüftung der Apparatur unter Argon)

Ausbeute: 1,5 g 70 als farblose Flüssigkeit
(8,6 mmol; 89,6 % d.Th.)

Kp_{15}: 68°C

IR (CCl_4): 2960,s/2935,s/2865,m/1802,s/1455,m/1388,m/1375,m/1328,m/1285,w/1255,m/1221,m/1185,m/1142,w/1048,s/980,w/892,w/725,w

NMR ($CDCl_3$):

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,27	s	6 H	Methyl-H
1,33	s	6 H	Methyl-H
1,68	s	2 H	Methylen-H
3,11	s	1 H	α-Carbonyl-H

Für die Überlassung einer Probe der Säure 69 danke ich Herrn Eberhard Rietz.

9.1.2. Versuch zur Darstellung von 71

Für diesen Versuch wurden speziell getrocknete Lösungsmittel eingesetzt:
Das handelsübliche wasserfreie Benzol (Merck, 0,01 % H_2O) wurde nochmals mit Na-Draht getrocknet. Mit KOH vorgetrocknetes Triethylamin wurde 30 min mit CaH_2 am Rückfluß gekocht und dann abdestilliert. Alle Operationen wurden unter getrocknetem Argon und mit vorgetrockneten Glasgeräten durchgeführt.
Es wurden 3 Ansätze mit verschiedenen Reaktionsbedingungen gemacht, die aber alle zum gleichen Resultat führten:

a) 500 mg Säurechlorid 70 (2,9 mmol), 4 ml Triethylamin, 20 ml Benzol; in Glasampulle 5 h bei 120°C

b) 200 mg Säurechlorid 70 (1,2 mmol), 0,3 ml Triethylamin, 2,5 ml Benzol, 23 h bei Zimmertemperatur

c) 200 mg Säurechlorid 70 (1,2 mmol), 0,3 ml Triethylamin, 2,5 ml Benzol, 3 h bei Zimmertemperatur.

Es wurde jeweils der ausgefallene Festkörper abfiltriert und das Filtrat am Rotavapor eingedampft. Der feste Rückstand wurde in Benzol gelöst und von dieser Lösung ein IR-Spektrum angefertigt. Dem Spektrum war zu entnehmen, daß das Säurechlorid vollständig umgesetzt war und daß das Produkt auch keine Verunreinigungen von Triethylamin enthielt.

Schmp. des einrotierten Materials: 38 - 48°C

Die Substanz war über eine kurze analyt. GC-Säule chromatographierbar und gab -abgesehen von einer geringfügigen Menge Zersetzungsprodukt- einen einheitlichen Peak (1o m Marlophen 814, S. 8o°C, 1o8o").

IR (Benzol): 293o,s/2865,m/179o,m/1738,s/145o,m/1378,s/1338,m/129o,w/1258,m/1228,m/1188,w/1o65,s/99o,s/95o,s/91o,m/81o,w

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	
	1,19	s	6 H	oder Vielfaches
	1,28	s	6 H	"
	1,62	s	2 H	"
	2,62	s	1 H	"

Das NMR-Spektrum ist mit dem der Säure identisch, außer daß kein Hydroxyl-H zu finden ist.
Die spektroskopischen Daten sind vereinbar mit der Struktur eines Anhydrids der Carbonsäure 69 .

9.2. Versuche zur Darstellung von 3,3-Dimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1.]heptan 74

9.2.1. 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-exo-2-carbonsäurechlorid 73

Man verfuhr wie in 9.1.1. .
Ansatz: 3,1 g 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-exo-2-carbonsäure 72[62] (18,4 mmol)

Ausbeute: 2,55 g Säurechlorid 73 als farblose Flüssigkeit (13,7 mmol; 74,5 % d.Th.)

Kp_{15}: 106,5°C

IR (CCl_4): 2955,s/2880,m/1800,s/1470,m/1390,m/1370,w/1338,w/1300,m/1260,w/1210,w/1190,w/1172,w/1108,w/1023,s/948,m/900,w/890,w/848,w/683,m

NMR (CCl_4):

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,16	s	3 H	Methyl-H
1,29	s	3 H	Methyl-H
2,45-2,66	m	1 H	α-Carbonyl-H
1,10-2,25	c	8 H	alle übrigen H

Ich danke Herrn Dr. R. Siegfried für die Überlassung einer Probe der Säure 72 .

9.2.2. Versuche zur Darstellung von 74

Für die Trocknung der Lösungsmittel und der Geräte sowie die Beachtung wasserfreier Reaktionsbedingungen gilt das unter 9.1.2. Gesagte.
Es wurden 3 unterschiedliche Ansätze versucht, die zu verschiedenen Resultaten führten. Die Untersuchung des Ergebnisses erfolgte durch IR-Spektroskopie. (IR der filtrierten Reaktionslösung).

a) 0,2 g Säurechlorid 73 (1,1 mmol), 0,4 ml Triethylamin, 2 ml Benzol; 6 h bei Zimmertemperatur:
Hauptmenge Säurechlorid noch nicht umgesetzt (C=O bei 1780 cm^{-1}, C=Cl bei 765 cm^{-1}), neues Produkt mit Carbonylfunktion(C=O bei 1735 cm^{-1}), keine Ketenbande.

b) 0,7 g Säurechlorid (3,8 mmol), 1,6 ml Triethylamin, 30 ml Benzol; 1 h bei 140°C (in Glasampulle):

Fast vollständiger Umsatz, schwache Ketenbande (2100 cm^{-1}), ebenfalls schwache C = O-Bande bei 1730 cm^{-1}.
Die Reaktionsmischung wurde über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt und am Rotavapor eingeengt.
Ein dann aufgenommenes IR-Spektrum zeigte keine Ketenbande mehr, ebenfalls keine Banden des Säurechlorids. (Die 4 stärksten Banden: 2950,s/1735,m/1030-40,s (breit)/ 970,s,cm^{-1}.

c) 1,1 g Säurechlorid (5,9 mmol), 2,2 ml Triethylamin, 15 ml Benzol, 3,5 h bei 140°C (in Glasampulle):
Vollständiger Umsatz, keine Ketenbande. Produkt veränderte sich bei Aufbewahren über Nacht nicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor,(um das Triethylamin zu beseitigen), wurde das Material erneut in Benzol gelöst und von dieser Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen. Die 4 stärksten Banden: 2945,s/1718,s/1232,m/1140,m,cm^{-1}.

Da auch hier offensichtlich kein Keten von brauchbarer Stabilität darstellbar war, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

9.3. 1,3,3-Trimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1.]heptan 79

9.3.1. 2-Ethoxymethyl-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-2-ol 75[65)]

Der Glykolether 75 wurde nach der Vorschrift von de Botton[45,65)] durch Grignard-Synthese aus Fenchon und Ethylchlormethylether dargestellt:

Ansatz: 57,1 g Fenchon (0,38 mol); 70,9 g Ethylchlormethylether (0,75 mol)

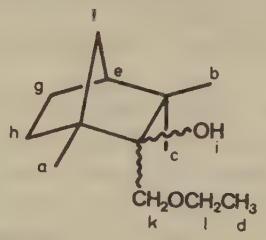
Ausbeute: 20,8 g 75 als farbloses Öl (0,10 mol; 25,8 % d. Th. , 73,7 % d. Lit.[65)])

Analyt. GC (2o m Marlophen 814, S. 1oo°C): 1586"; 95,1 % rein. Das GC zeigte einen einheitlichen Peak; da für die weiteren Synthesen belanglos, wurde nicht (auf längeren GC-Säulen) geklärt, ob eines oder beide möglichen Isomeren vorlagen und in welchem Verhältnis.

IR (Film): 3555,m/293o,s/2875,s/147o,m/141o,w/138o,m/1365,m/133o,m/1257,m/1241,w/121o,w/119o,w/1172,w/1o95,s/1o6o,m/1oo5,w/992,w/98o,m/958,w/942,w/915,w/895,w/87o,w/81o,w/73o,w

NMR (CCl_4):

75



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
o,93	s	3 H	
o,96	s	3 H	a,b,c
1,o5	s	3 H	
1,28	d,J=7Hz	3 H	d
o,9o-2,3o	c	7 H	e,f,g,h
2,38	s	1 H	i
3,38	d,J=4,5Hz	2 H	k
3,51	q,J=7Hz	2 H	l

Anmerkung: Ethylchlormethylether ist hochgiftig und stark carcinogen. Bei Operationen mit dieser Substanz ist daher strikte Vorsicht geboten.

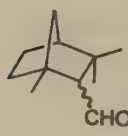
In 2 Ansätzen wurden 33,4 g 75 dargestellt.

9.3.2. 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbaldehyd 76[65)]

1o g 75 (9.3.1.; o,o47 mol) und 15 g Ameisensäure wurden 7o min lang bei 11o°C unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen mit 15o ml Wasser verdünnt. Die wäßr. Phase extrahierte man mit Ether, die so erhaltene etherische Lösung wurde sechsmal mit Wasser gewaschen (bis zur Neutralität), mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 7,8 g 76 als hellgelbes Öl (o,o47 mmol; 1oo % d.Th.; 1o4 % d.Lit.[65)])

IR (Film): 34oo,w/293o,s/2875,s/273o,m/17o5,s/1462,s/139o,m/137o,m/1328,w/1312,w/1265,w/1242,w/12oo,m/1168,m/1115,m/11oo,m/1o8o,m/1o6o,w/1o2o,w/955,w/81o,w/692,w



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	1,o8	s		Methyl-H
	1,13	s	9 H	"
	1,15	s		"
	1,2o	s		"
	9,39	d,J=6Hz	o,36 H	Aldehyd-H
	9,62	d,J=3Hz	o,64 H	"
	1,2o-2,4o	c	8 H	alle übrigen H

Die 4 Signale für Methylgruppen und vor allem die 2 Signale für Aldehyd-H lassen erkennen, daß 2 Isomere im Verhältnis von ca. 1,8 : 1 vorliegen.

In 4 Ansätzen wurden insgesamt 25 g Substanz dargestellt.

9.3.3. 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäure 77[65)]

Zu einer Lösung von 7 g Aldehyd 76 (42,1 mmol) in 7o ml Ether tropfte man eine Lösung von 5,5 g $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ (18,4 mmol) und 4 ml konz. Schwefelsäure in 3o ml Wasser und rührte darauf kräftig 5 Stunden lang.

Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen wurden nach einmaligem Waschen mit Wasser zweimal mit Natronlauge extrahiert, der vereinigte alkalische Extrakt mit Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Ether extrahiert, letztere Extrakte mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert.

Ausbeute: 5,77 g 77 als farbloser Festkörper (31,7 mmol; 75,3 % d.Th.)

Schmp. des Rohprodukts: 65-78°C

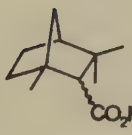
Lit.[65] : 85°C/116°C (2 Schmelzpunkte, da Isomerengemisch)

Durch Trocknen und Eindampfen der entsprechenden etherischen Phase erhielt man 1,46 g Neutralteile, die nach dem IR-Spektrum neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt unbekannte Nebenprodukte enthielten.

Ein Ansatz mit verlängerter Reaktionszeit führte aber nicht zu einer höheren Ausbeute. Man kann die Oxidation des Aldehyds 76 zur Carbonsäure 77 auch durch bloßes Stehenlassen an der Luft erreichen [65]. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Verfahren für größere Mengen weniger praktikabel ist als die Oxidation mit Natriumdichromat und auch schlechtere Ausbeuten liefert.

IR ($CHCl_3$): 3500,w/3300-3010,sh/2940,s/2875,s/2730,w/2650,sh/2550,sh/1695,s/1460,m/1415,m/1388,w/1380,w/1370,m/1315,w/1290,w/1100,w

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,02	s	3 H	Methyl-H
1,12	s	3 H	"
1,15	s	3 H	"
2,16	d,J=1,5Hz	1 H	α-Carbonyl-H
11,47	s,breit	1 H	Säure-H
1,15-2,50	c	7 H	alle übrigen H

In 7 Ansätzen wurden nach beiden Verfahren insgesamt 18,4 g Säure dargestellt.

9.3.4. 1,3,3-Trimethyl-bicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäurechlorid 78

4,88 g Säure 77 (26,8 mmol) wurden in 4,94 g $SOCl_2$ (41,5 mmol) gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluß eine Stunde gerührt, dann eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und noch über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abziehen des $SOCl_2$ im Vakuum (2 h bei ansteigender Temperatur) wurde das Produkt in einer getrockneten Apparatur destilliert. Die Apparatur wurde nach abgeschlossener Destillation unter Argon belüftet.
Ausbeute: 4,24 g 78 als farbloses Öl (21,1 mmol; 78,7 % d.Th.)
Kp_{17}: 106°C

IR (CCl_4): 2950,s/2870,m/1800,s/1462,m/1390,w/1380,w/1370,m/1338,w/1308,w/1285,w/1210,w/1195,w/1167,w/1100,w/1080,w/1045,m/1030,w/1025,w/990,w/950,w/830,m/690,m

NMR (CCl_4):

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,12	s	3 H	Methyl-H
1,20	s	3 H	"
1,30	s	3 H	"
2,53	d,J=2Hz	0,5 H	α-Carbonyl-H
2,62	d,J=1,5 Hz	0,5 H	"
0,90-2,40	c	7 H	alle übrigen H

Die beiden möglichen Isomeren des Säurechlorids liegen nach der Integration für die α-Carbonyl-H also im Verhältnis von etwa 1 : 1 vor.

9.3.5. 1,3,3-Trimethyl-2-carbonylbicyclo[2.2.1.]heptan 79

2,33 g Säurechlorid 78 (11,6 mmol) wurden in einer trockenen Pyrexampulle unter Argon mit 4g (39,4 mmol) getrocknetem Triethylamin (über KOH getrocknet und von CaH_2 abdestilliert) und 1o ml wasserfreiem Benzol ("Benzol getrocknet, H_2O max. o,o1 %, Merck",nochmals über Na-Draht getrocknet) versetzt, die Ampulle unter N_2 abgeschmolzen und drei Stunden bei 13o°C erhitzt.

Durch Absaugen unter Schutzgas im Handschuh-Kasten trennte man den weißen Rückstand von der gelben Lösung, die am Rotavapor eingeengt wurde (Belüftung unter Argon). Das IR-Spektrum der konzentrierten Lösung zeigte vollständigen Umsatz des Säurechlorids an.

Das reine Keten 79 wurde aus der Lösung durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Ausbeute: o,36 g 79 , gelbe Flüssigkeit (2,2 mmol; 19 % d.Th.)

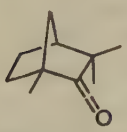
Präp. GC (1,6 m SE 3o, S. 12o°C): 22'.

Analyt.GC (85 m OV1o1, S. 9o°C): 1887", 98,4 % rein.

Durch zweimaliges Abtrennen erhielt man 99,5 % reines Material; die Hauptverunreinigung war Fenchon (obige Säule u. Bed.: 19o2 sec).

IR (CCl_4): 2955,s/287o,m/21oo,s/1465,m/1385,m/137o,m/1315,w/124o,w/121o,w/12oo,w/116o,w/11oo,w/1o7o,w

NMR (C_6D_6):



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,o6	s	6 H	Geminal-Methyl-H
1,16	s	3 H	Brückenkopf-Methyl-H
1,21-1,76	c	7 H	alle übrigen H

Elementaranalyse: $C_{11}H_{16}O$ (164,24)

ber.: C = 8o,44 H = 9,83

gef.: C = 8o,31 H = 9,87

Anmerkung zur Handhabung von 79 :
Das Keten 79 ist bedeutend empfindlicher gegen Nucleophile und Luftsauerstoff als die anderen in dieser Arbeit synthetisierten Ketene. Handhabung unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß ist daher unbedingt geboten. Selbst tiefgekühlt (-2o°C) im verschlossenen Gefäß unter Argon ist das Material, im Gegensatz zu den anderen Ketenen, nur kürzere Zeit haltbar, als identifizierbares Zersetzungsprodukt wird Fenchon gefunden; die erhöhte Viskosität nach längerem Aufbewahren läßt noch andere, höhermolekulare Zersetzungsprodukte (Dimerisierung, Polymerisierung) vermuten.

In 6 Ansätzen wurden insgesamt 2 g Substanz dargestellt.

9.4. Photolysen des Ketens 79 und Kontrollversuche

9.4.1. Bestrahlung des Ketens 79 in Pentan

18,7 mg Keten 79 (o,11 mmol) wurden in 1o ml Pentan (p.a. Merck, mit Na-Draht nochmals getrocknet) gelöst (o,o11 m-Lösung) und in Apparatur A 2o' lang bestrahlt.

Bei der gaschromatographischen Analyse der Photolysenlösung fand man bei vollständigem Umsatz des Ketens Cyclofenchen 85[68] als einziges Hauptprodukt (88,6 % aller gaschromatographisch erfaßten Produkte, von den übrigen keines > 2,2 %). Die mit Standard (Decalin) in der üblichen Weise bestimmte Absolutausbeute betrug 47,1 %.
Die Identifizierung des Cyclofenchen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe (siehe 9.4.2.) auf 3 GC-Säulen verschiedener Polarität:

38 m OV1o1	S.7o°C:	437"
98 m PPG	S.1o5°C:	943"
14o m CW	S.11o°C:	1o53"

9.4.2. Bestrahlung des Ketens 79 in Methanol

Vorbemerkung zur Versuchsdurchführung:
Wegen der hohen Reaktivität des Ketens 79 gegenüber Nucleophilen (vgl. Dunkelversuch 9.4.3.) mußte die Bestrahlung bei tiefen Temperaturen (-6o°C) durchgeführt werden.
Es wurde deshalb die im Geräteteil beschriebene Apparatur B eingesetzt.
Injektion des reinen Ketens 79 in das gekühlte Methanol führte nicht zur Bildung von Photoprodukten in nachweisbaren Mengen. Offensichtlich wurde die eingespritzte Substanz als Festkörper ausgefroren und mischte sich nicht in gewünschter Weise mit dem Methanol. Man fand unter diesen Bedingungen nur die Ester 87 und 88 (s.u.) als Produkte. Daher wurde das Keten in der lofachen Menge wasserfreiem Dimethoxyethan (DME) gelöst und diese Lösung bei brennender Lampe in die gekühlte Vorlage eingespritzt. Durchmischung erfolgte durch Schütteln der Apparatur. Um zu testen, ob diese gegenüber den anderen Bestrahlungen veränderten Reaktionsbedingungen zu einem anderen Reaktionsergebnis führten, wurden die Bestrahlungen des Ketens 2o und des Ketens 44 unter den hier angewandten Bedingungen (-6o°C, Injektion einer Lösung des Ketens in DME) wiederholt: Die Produkte und Produktverhältnisse blieben dieselben wie bei den in 6.2.2. und 8.2.2. beschriebenen Photolysen.

4,5 ml absolutes Methanol wurden in dem vorher mit Argon gespülten Ringgefäß in Apparatur B auf -6o°C gekühlt und bestrahlt.
28,o mg frisch synthetisiertes und abgetrenntes Keten 79 (o,17 mmol) wurden in 3oo µl wasserfreiem DME gelöst. Als Referenzprobe (Dunkelversuch) gab man 3o µl dieser Lösung bei Zimmertemperatur in o,5 ml absolutes Methanol. Der Rest der Keten-Lösung wurde sofort in die gekühlte bestrahlte Vorlage eingespritzt. In gewissen Zeitabständen wurden Proben gezogen (Tabelle s.u.). Die Gesamtbestrahlungsdauer betrug 4o'.

Als Hauptprodukte entstanden Cyclofenchen 85[68], 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd 84 und 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1.]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 87 .
Dessen exo-Isomeres 88 sowie α-Fenchen 86[68] wurden als Nebenprodukte identifiziert. Drei weitere Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden.
Die relativen Ausbeuten der gaschromatographisch erfaßbaren Produkte und ihre Veränderung im Verlaufe der Reaktion zeigt folgende Tabelle (GC: 38 m OV1o1, S. 8o°C):

Bestrahlungszeit	Anteil (%) an								
	85	86	Nebenprod.1	84	Nebenprod.2	87	88	Nebenprod.3	sonst. Produkte
4'	8,3	o,1	o,6	7,4	o,7	73,1	6,o	-	3,8
8'	16,o	o,6	o,9	14,2	o,5	57,4	4,4	1,9	4,1
16'	3o,9	o,9	o,6	17,4	o,5	38,o	3,5	1,5	6,7
24'	4o,1	1,o	o,6	19,9	1,6	2o,6	1,7	2,4	12,1
3o'	44,2	1,6	o,5	15,7	2,o	16,5	1,6	2,3	15,6
4o'	48,6	2,1	o,4	1o,5	1,3	14,5	1,6	1,2	19,8
Retentionszeiten	373"	47o"	1433"	1482"	153o"	2o33"	2o76"	2461"	

Anmerkungen zur Tabelle:
1) Von den "sonstigen Produkten" hatte keines einen Anteil von >o,4%.
2) Das Keten war mit etwa 1,5 % Fenchon (Ret.zeit: 832") verunreinigt. Der Anteil an Fenchon und seinen Photoprodukten ist aus der Tabelle rechnerisch eliminiert.

Eine Bestrahlung von reinem Fenchon unter den hier gewählten Versuchsbedingungen und anschließende gaschromatographische Analyse der Photolysenlösung zeigten, daß keines der aus Bestrahlung des Ketens 79 entstehenden Photoprodukte aus schon vorher vorhandenem oder intermediär gebildetem Fenchon entsteht.

Absolutausbeuten:
Zur Bestimmung der Absolutausbeuten wurde wie üblich verfahren (Decalin als Standard). Gegenüber den Bestrahlungen der anderen Ketene in Methanol ergaben sich hier aber folgende Besonderheiten:

a) Eine direkte gaschromatographische Verfolgung der Abnahme des Ketens 79 war nicht möglich, da dieses bei Zimmertemperatur sofort zu den Estern 87 und 88 abreagiert (vgl. Dunkelversuch 9.4.4.). Vollständiger Umsatz des Ketens zu den Photoprodukten könnte also nur aus dem Fehlen der Ester in der Analysenprobe geschlossen werden. Dies trat auch bei längerer Bestrahlung als oben nicht ein; d.h. offensichtlich konkurriert auch bei -6o°C die Esterbildung noch mit der Photoreaktion. Ferner zeigte der Dunkelversuch (9.4.4.), daß die Reaktion des Ketens mit Methanol nicht quantitativ zu den Estern führt, sondern nur mit Ausbeuten zwischen 24 und 65 %. Man kann daher die Absolutausbeuten ohne Rücksicht auf den Umsatz nur auf das eingesetzte Keten beziehen.

b) Wie Versuch 9.6.2. zeigte, ist der Aldehyd 84 unter den Bestrahlungsbedingungen nicht stabil.
Dem entsprach die Beobachtung, daß das Maximum der Absolutausbeute an Aldehyd 84 zu einem früheren Zeitpunkt eintrat (24') als das der Absolutausbeute an Cyclofenchen 85 (3o').

Die im obigen Fall bestimmten Absolutausbeuten waren (bezogen auf eingesetztes Keten): 85 : 24,5 % (bei 3o'),
84 : 11,1 % (bei 24').

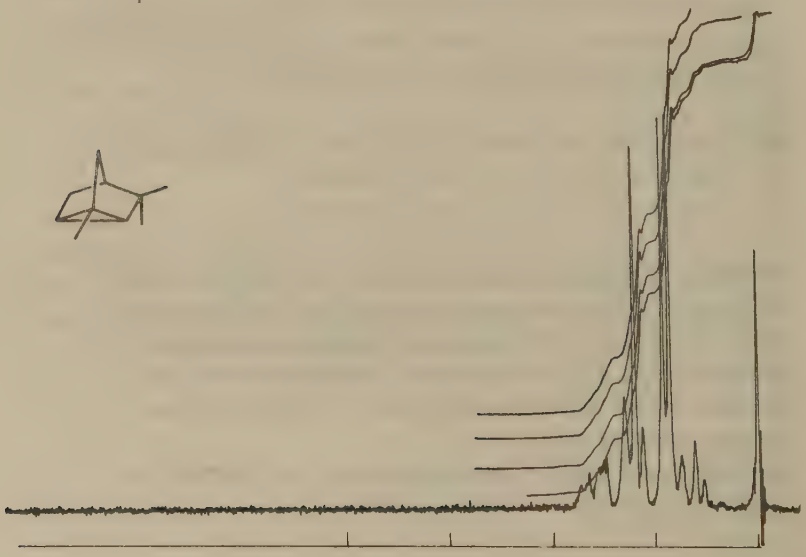
Die Identifizierung der Hauptprodukte 84 , 85 und 87 gelang durch die IR und NMR-Spektren gaschromatographisch abgetrennter Proben. Hierzu wurden Bestrahlungen im präparativen Maßstab durchgeführt und von den vereinigten Photolysenlösungen das Lösungsmittel bei Normaldruck über eine 3o cm-Vigreuxkolonne schonend abdestilliert.
Das Cyclofenchen ging mit dem Lösungsmittel über, während die restlichen Produkte im Rückstand verblieben.

Identifizierung des Cyclofenchens:

Man versetzte das Destillat mit der fünffachen Menge Wasser und extrahierte die wäßrige Mischung dreimal mit wenig Pentan. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne schonend abdestilliert.
Aus dem Rückstand wurde das Cyclofenchen am präparativen GC abgetrennt.
Präp. GC (6 m DC 2oo, S. 135°C): 32'.
Analyt. GC (Bed. s.o.): 92 % rein.
Als Referenzprobe wurde Cyclofenchen aus einer durch Pyrolyse des α-Fenchylxanthogensäuremethylesters bei 27o°C gewonnenen Mischung[91,92] mit α-Fenchen und γ-Fenchen abgetrennt. (99,9 % reines Material)
(Eine Probe dieser Mischung verdanke ich Herrn Dr. K. Lanfermann.)

IR (CCl_4): (Die IR-Spektren beider Proben waren völlig identisch.)
3o3o,w/2945,s/2865,s/1462,m/1382,w/1372,w/1362,w/131o,w/12oo,w/112o,w/1o7o,w/892,w/87o,w/848,w

NMR (CCl_4):



Die scharfen Singuletts bei δ= o,85 und o,92 ppm sind den geminalen Methylgruppen zuzuordnen, das bei δ= 1,2o ppm der Brückenkopfmethylgruppe.
Die Signale der beiden Cyclopropyl-H reichen von δ= o,48 bis an die erste Methylgruppe und werden evtl. zum Teil von deren Signal verdeckt.
Die Signalgruppe bei δ= 1,42 - 1,78 ppm entspricht nach Integration genau 2 Protonen. Ob die Signalgruppe bei δ= 1,o5 - 1,38 ppm neben der Methylgruppe noch 2 oder 3 Protonen repräsentiert oder ob das Signal des dritten Protons unter den Signalen der beiden geminalen Methylgruppen liegt, ist aus der Integration nicht zweifelsfrei zu entnehmen.

Identifizierung von 84 , 87 und 88 :
Analytische Proben des Aldehyds 84 und des Gemisches der Ester 87 und 88 wurden am präparativen GC abgetrennt (1,6 m SE 3o, S.14o°C): 84 : 24', 87 und 88 : 31'.
Analyt. GC (Bed. u. Retentionszeiten s.o.): 84 : 97,3 % rein; 87 und 88 : 94 % rein (Verhältnis der Ester zueinander: 21 : 1).

84 :

IR- und NMR-Spektrum des abgetrennten Aldehyds 84 stimmten mit denen einer unabhängig synthetisierten Probe (9.6.1.4.) überein.

87 (und 88) :

IR (CCl_4): 296o,s/2875,s/1732,s/1462,m/1435,m/1388,w/137o,m/1318,m/122o,m/1198,s/118o,s/1168,s/1148,s/11oo,w/1o45,m/ 93o,w

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,91	s	3 H	Methylgruppen am
	1,1o	s	6 H	Norbornangerüst
	1,19-1,89	c	6 H	Methylen-H
	2,o8	d,J=1,5Hz	1 H	α-Carbonyl-H
CO_2CH_3	2,1o-2,57	m,flach	1 H	Brückenkopf-H
	3,6o	s	3 H	Ester-Methyl-H

Zur Klärung der Frage, ob der als überwiegendes Produkt auftretende Ester das exo- oder endo-Isomere ist, wurden 2 verschiedene Estergemische synthetisiert, am präp. GC abgetrennt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es ergab sich folgender Befund:

1) Bei Umsetzung des Säurechlorids 78 mit Methanol entstand ein Gemisch der beiden fraglichen Ester im Verhältnis von etwa 1 : 1 (lt. analyt. GC).
Das NMR-Spektrum wich in folgenden Einzelheiten von dem oben beschriebenen ab:
Neben dem Dublett bei δ= 2,o8 (J=1,5Hz) trat noch eines bei δ= 1,93 (J=2Hz) auf, beide von gleicher Integrationshöhe, entsprechend einem halben Proton. Es sind dies offensichtlich die Signale des exo- bzw. endo - ständigen α- Carbonyl - H. Die Methyl - gruppe bei δ= o,91 zeigte eine Schulter, das Signal der Estermethylgruppe war aufgespalten (δ= 3,57 und δ= 3,6o).

2) Bei Veresterung der Säure 77 mit Diazomethan erhielt man denselben Ester als Hauptprodukt wie in der Photolyse, allerdings in einem Verhältnis zu dem anderen Ester wie 3,4 : 1.
Das NMR-Spektrum zeigte dieselben Abweichungen wie unter 1) beschrieben, allerdings wie zu erwarten in abgeschwächter Form. Das Verhältnis der Integrationshöhe der beiden Dubletts bei δ= 2,o8 und δ = 1,93 betrug etwa 3 : 1.
Beim endo-Isomeren des fraglichen Esters steht das α-Carbonyl-Proton exo, beim exo-Isomeren endo.
Der Literatur ist zu entnehmen, daß das exo-H am C-2 des Norbonylsystems bei tieferem Feld in Resonanz tritt als das endo-H [93].
Gleichfalls ist für ersteres eine kleinere Kopplungskonstante (Kopplung mit dem exo-H an C-6) zu erwarten als bei letzterem (Kopplung mit dem anti-H an C-7) [93].
Demgemäß entspricht das Signal bei δ= 2,o8 dem exo-H, mithin dem endo-Ester.

Identifizierung von α-Fenchen 86 :

86 wurde gaschromatographisch identifiziert durch Vergleich der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe auf 3 Säulen ver-

schiedener Polarität:

38 m OV101	S. 70°C	577"
98 m PPG	S.105°C	1254"
140 m CW	S.110°C	1220"

Die Vergleichsprobe war das bei der Bestrahlung von Fenchon-Tosylhydrazon in 0,2 n Methanolat-Lösung in Methanol erhaltene Produktgemisch, das α-Fenchen als Hauptprodukt (ca. 40 %) enthält[63].

9.4.3. Kontrollversuch: Bestrahlung der Ester 87 und 88 in Methanol

43,9 mg (0,22 mmol) eines GC-abgetrennten Gemisches der Ester 87 und 88 (87,1 % 87, 12,9 % 88) wurde in 10,5 ml absolutem Methanol und 0,7 ml wasserfreiem DME gelöst (0,02 m-Lösung) und in Apparatur B bei -60°C 30 min bestrahlt.
Dann wurde die Mischung gaschromatographisch analysiert und der Umsatz mit Standard (Decalin) wie üblich bestimmt. Die Photoprodukte der Photolyse des Ketens wurden nicht gefunden, 90 % d. Estergemisches waren noch vorhanden.

9.4.4. Dunkelversuch: Umsetzung des Ketens 79 mit Methanol

a) Unter den Bedingungen der Photolyse:
Man verfuhr genau nach der unter 9.4.2. beschriebenen Prozedur (also Injektion einer 10 %igen Lösung des Ketens 79 in DME in das auf -60°C gekühlte Methanol), allerdings bei abgeschaltetem Brenner.
Nach 40 min wurde eine Probe gezogen und gaschromatographisch analysiert. Als einzige Produkte wurden die Ester 87 und 88 in Anteilen von 99,2 % und 0,8 % gefunden. Eine Ausbeutebestimmung (Standard Decalin) ergab eine Absolutausbeute von 37 %.

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe auf 2 GC-Säulen:

38 m OV101, S. 70°C: 3066", 3126"
98 m PPG, S.105°C: 6837", 7117".

b) Bei Zimmertemperatur:
Ein aliquoter Teil der zur Photolyse (9.4.2.) eingesetzten 10 %igen Lösung des Ketens 79 in DME wurde im Dunkeln bei Zimmertemperatur in eine abgemessene, den Konzentrationsverhältnissen bei der Photolyse entsprechende Menge Methanol eingespritzt. Nach einminütigem Umschwenken und sofort nachfolgender Einspritzung in den Gaschromatographen war im Gaschromatogramm keine Spur des Ketens 79 mehr nachzuweisen. Als einzige Produkte fand man die Ester 87 und 88 . Die Absolutausbeuten wurden wie üblich bestimmt (Standard Decalin).
2 Versuche brachten folgende Ergebnisse:

	87	88	beide absolut	%
1)	76,7	23,3	65,0	
2)	89,9	11,1	24,0	

9.4.5. Bestrahlung des Ketens 79 in MeOD

Zur Klärung des Bildungsmechanismus des Aldehyds 84 wurden mehrere präparative Bestrahlungen des Ketens 79 in CH_3OD in der in 9.4.2. beschriebenen Weise durchgeführt. In einem Ansatz injizierte man eine Lösung von 90 mg Keten in 1 ml wasserfreiem DME innerhalb 5 min (4 Einspritzungen) in 15 ml auf -60°C gekühltes MeOD (Merck) und bestrahlte dann noch weitere 25 min.
Neben den aus der Bestrahlung mit MeOH bekannten Produkten (Identifizierung gaschromatographisch) entstanden noch 3 hochsiedende Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Eine typische Produktverteilung (25 - 3o min Bestrahlungszeit, Retentionszeiten für 38 m OV1o1, S. 9o°C):

	Anteil (%) an							
	85	84	87	88	unbek.	unbek.	unbek.	sonst.Prod.
	35,6	19,4	14,9	6,8	2,7	6,8	6,8	7,o
Ret.z.	327"	1o77"	141o"	1441"	27o9"	3o88"	5663"	-

Die vereinigten Photolysenlösungen wurden aufgearbeitet und der entstandene Aldehyd gaschromatographisch abgetrennt wie unter 9.4.2. beschrieben.
Das NMR-Spektrum der abgetrennten Substanz (97,1 % rein lt.GC) zeigte kein Signal des Aldehydprotons (zu erwarten bei δ = 9,65 ppm) bei sonst völliger Übereinstimmung mit dem Spektrum der unabhängig synthetisierten Probe von 84 (9.6.4.) bzw. der aus Photolyse in MeOH gewonnenen Probe.
Eine massenspektrometrische Vergleichsbestimmung ergab einen D-Gehalt des Aldehyds von 98,5 % (m/e 164: o,63 m/e 165: 16,76).

9.5. Bestrahlung von Fenchontosylhydrazon 89 in MeOH/MeONa[63]

Man setzte 323 mg Fenchontosylhydrazon (1,o1 mmol) in 1o ml einer o,2 n-Lösung von MeONa in Methanol ein. Die Bestrahlung wurde gemäß den Literaturangaben[63] durchgeführt und ergab auch die dort angegebene Produktzusammensetzung.
Die gemäß Literaturangaben aufgearbeitete Photolysenmischung wurde als Referenzsubstanz eingesetzt.

Ich danke Herrn Dr. Günter Arend für eine Probe Fenchontosylhydrazon.

9.6. Synthese und Photolysen von 7,7-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd 84

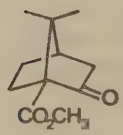
9.6.1. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd 84

9.6.1.1. Ketopinsäuremethylester 91

1,5 g Ketopinsäure 90[69] (8,2 mmol) wurden in 40 ml Ether gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren mit soviel etherischer Diazomethanlösung versetzt, daß eine schwache Gelbfärbung bestehen blieb. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen, dann mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingedampft.

Ausbeute: 1,6 g 91 , farbloser Festkörper
(8,2 mmol, 100 % d.Th.)

IR (CCl_4): 2950,m/2890,sh/1750,s/1725,s/1438,m/1418,w/1390,w/1372,w/1372,w/1320,s/1280,s/1228,s/1200,w/1120,m/1100,w/1025,m/960,w/850,w

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	1,07	s	3 H	Geminal-Methyl-H
	1,15	s	3 H	"
	3,71	s	3 H	Ester-Methyl-H
	1,22-2,73	c	7 H	alle übrigen H

Ich danke Frau Dipl.-Chem. S. Brandt für eine Probe Ketopinsäure.

9.6.1.2. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbonsäure-methylester 92

92 wurde durch Wittig-Olefinierung des Ketopinsäuremethylesters 91 völlig analog Vorschrift 8.4.1.5. synthetisiert.

Ansatz: 1,54 g 91 (7,9 mmol)
Ausbeute: o,75 g 92 als farbloses Öl (3,9 mmol; 49,4 % d.Th.)
Präp. GC (1,6 m SE 3o, S. 12o°C): 42'.
Analyt. GC (38 m OV1o1, S. 8o°C): 2586"; 99,5 % rein.

IR (CCl_4): 3o5o,w/295o,s/289o,sh,m/1725,s/1655,w/145o,m/1438,m/139o,w/1372,w/1322,s/1285,m/1232,s/12o2,w/113o,w/1118,w/1o82,m/1o5o,m/95o,w/887,m

NMR (CCl_4):

δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
1,o1	s	3 H	Geminal-Methyl-H
1,o5	s	3 H	"
3,7o	s	3 H	Ester-Methyl-H
4,7o-4,91	m	2 H	Olefin. H
1,16-3,86	c	7 H	alle übrigen H

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}O_2$ (194,3)

ber.: C = 74,19 H = 9,34
geb.: C = 74,3o H = 9,31

9.6.1.3. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-methanol 93

93 wurde analog 8.4.1.6. durch Reduktion von 92 mit $LiAlH_4$ dargestellt.
Ansatz: o,7o g 92 (3,6 mmol)
Ausbeute: o,49 g 93 als farbloser öliger Festkörper (2,9 mmol; 8o,6 % d.Th.)
Das Material wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

IR (CCl_4): 36oo,w/35oo-32oo (breit)/3o6o,w/2935,s/2875,m/165o,w/147o,w/145o,m/139o,m/1372,w/12o3,w/1165,w/1o22,m/938,w/88o,m

NMR (CCl_4):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,92	s	3 H	Geminal-Methyl-H
	1,oo	s	3 H	"
	1,43	s	1 H	Hydroxyl-H
	3,74	s	2 H	$-CH_2-O-$
	4,68-4,9o	m	2 H	Olefin. H
	1,14-2,72	c	7 H	alle übrigen H

9.6.1.4. 7,7-Dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1.]heptan-1-carbaldehyd 84

84 wurde analog 8.4.1.7. durch Oxidation von 93 mit DCCD/H_3PO_4 synthetisiert.

Ansatz: o,45 g 93 (2,7 mmol)

Ausbeute: o,38 g 84 (2,3 mmol; 85 % d. Th.)

Zur Identifizierung und nachfolgenden Photolyse wurde das Material am präparativen GC abgetrennt (1,6 m SE 3o, S. 14o°C; 24').
Man erhielt einen farblosen Festkörper, Schmp. 91 - 95°C.
Analyt. GC (38 m OV1o1, S. 8o°C): 1482"; 99,6 % rein.

IR (CCl_4): 3o7o,w/2945,s/288o,sh/2815,w/272o,w/171o,s/1653,m/145o,m/139o,w/1372,w/1298,w/1192,m/888,s/845,w/7o8,w

NMR (C_6D_6):	δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
	o,79	s	3 H	Geminal-Methyl-H
	o,93	s	3 H	"
	4,68-4,87	m	2 H	Olefin. H
	9,65	s	1 H	Aldehyd-H
	o,97-2,57	c	7 H	alle übrigen H

MS (Intensitäten in Klammern, Base Peak: 1oo):
93 (38), 1o7 (16), 121 (1oo), 137 (27), 149 (1o), 164 (18)

Elementaranalyse: $C_{11}H_{16}O$ (164,2)

ber.: C = 8o,44 H = 9,83

gef.: C = 8o,23 H = 9,83

9.6.2. Bestrahlung von 84 in Methanol

11,o mg GC-abgetrennter Aldehyd 84 (o,o67 mmol) wurden in o,5 ml wasserfreiem DME und 4,5 ml absolutem Methanol gelöst (o,o13 m-Lösung) und bei -6o°C in Apparatur B 2o min bestrahlt. Das Reaktionsergebnis wurde gaschromatographisch analysiert, der Umsatz an Aldehyd wie beschrieben mit Hilfe von Standard bestimmt (Decalin, geeicht). Als einziges Produkt wurde α-Fenchen gefunden und durch Vergleich d. Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe auf 3 GC-Säulen verschiedener Polarität identifiziert (GC-Bed. + Ret.zeiten vgl. 9.4.2.).
Die GC-Analyse ergab eine Zusammensetzung der bestrahlten Mischung von 4,4 % α-Fenchen und 95,6 % Aldehyd 84 .
Die Untersuchung mit Standard ergab einen Umsatz des Aldehyds von 47,5 %. Der Hauptteil der Produkte wurde also offensichtlich gaschromatographisch nicht erfaßt.

9.6.3. Bestrahlung von 84 in Pentan

12,3 mg GC-abgetrennter Aldehyd 84 (o,oo75 mmol) wurden in 1o ml Pentan gelöst (o,oo75 m-Lösung) und in Apparatur A bestrahlt. Die bestrahlte Lösung wurde gaschromatographisch untersucht.
Es entstanden neben α-Fenchen weitere Produkte, die nach ihrem gaschromatographischen Verhalten vermutlich keine Kohlenwasserstoffe, sondern niedrigsiedende polare Substanzen waren.
α-Fenchen wurde durch Retentionszeitvergleich gaschromatographisch identifiziert.
Auf verschiedenen GC-Säulen ergab sich folgendes Produktspektrum (u. = unbekannt; die Peaks des Pentan und seiner Verunreinigungen sind jeweils eliminiert, damit auch evtl. darunterliegende Peaks):

84 m OV1o1, S. 6o°C:

Ret.zeit	613"	642"	657"	675"	68o"	684"
Substanz	u.	u.	u.	u.	u.	u.
Anteil (%)	1,7	3,1	1,5	3,3	1,2	1,o

Ret.zeit	742"	1564"	2o64"	225o"	ausgeheizt
Substanz	u.	u.	u.	86	84
Anteil (%)	o,2	1,4	2,1	19,o	64,6

49 m PPG, S. 8o°C:

Ret.zeit	393"	43o"	436"	593"	614"	713"	9o5"	1o38"	699o"
Substanz	u.	u.	u.	u.	u.	u.	86	u.	84
Anteil (%)	1,7	2,5	1,8	4,5	8,8	o,6	15,o	o,8	64,2

42 m Carbowax, S. 7o°C:

Ret.zeit	363"	373"	392"	497"	513"	523"	3823"
Substanz	u.	u.	u.	86	u.	u.	84
Anteil (%)	1,7	3,3	5,7	15,7	5,8	8,8	59,o

1o. Literaturverzeichnis

Abkürzungen der Zeitschriften:

Ann	:	Justus Liebigs Annalen der Chemie
JACS	:	Journal of the American Chemical Society
JCS	:	Journal of the Chemical Society (London)
		CC = Chemical Communications
		PT = Perkin Transactions
JOC	:	Journal of Organic Chemistry
TH	:	Tetrahedron
THL	:	Tetrahedron Letters

Für die übrigen Zeitschriften wurden die gebräuchlichen Abkürzungen benutzt.

1) W. Kirmse ; Carbene Chemistry , 2nd Ed. , Academic Press , New York 1971

2) W. Kirmse ; Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge , Verlag Chemie, Weinheim 1969

3) W. Kirmse ; Ann. 666, 9 (1963)

4) W. Kirmse, U. Richarz ; Chem. Ber. 111 , 1895 (1978)

5) W. Kirmse, U. Richarz ; Chem. Ber. 111 , 1883 (1978)

6) W. Kirmse, H. Jendralla ; Chem. Ber. 111 , 1873 (1978)

7) K.H. Holm, L. Skattebøl ; JACS 99 , 548o (1977)

8) W.M. Jones, U.H. Brinker in : Pericyclic Reactions, Vol. I, (Ed. A.P. Marchand, R.E. Lehr), Academic Press, New York 1977

9) J.A. Pincock, R. Morchat, D.R. Arnold; JACS 95 , 7536 (1973)

1o) A. Padwa, T.J. Blacklock, JACS 99, 2345 (1977)

11) A. Padwa ; Acc. Chem. Res. 12 , 31o (1979)

12) A. Padwa, R. Loza, D. Getman ; THL 1977, 2847

13) F.P. Tise, P.J. Kropp, unveröffentlicht, zitiert bei : P.J. Kropp in : Organic Photochemistry, Vol. 4 (Ed. A. Padwa), Marcel Dekker, New York 1979

14) Weitere Beispiele, bei denen eine Carbenprotonierung diskutiert wird oder vorliegen könnte, sind von geringerem Interesse :

a) G. Reverdy ; Bull. Soc. Chim. 1976, 1136

b) J.W. Wilt, C.A. Schneider, H.F. Dabek, J.F. Kraemer, W.J. Wagner ; JOC 31 , 1543 (1966)

c) W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla ; Chem. Ber.112, 212o (1979)
d) W. Kirmse, L. Ruetz ; Ann. 726 , 3o (1969)
e) P.G. Henning , Dissertation , Bochum 1978
15) Ed. G.A. Olah, P.v.R. Schleyer ; Carbonium Ions , Vol. II , John Wiley, New York 197o, und Vol. III , John Wiley, New York 1972
16)a) W. Kirmse, G. Wächtershäuser ; Ann. 7o7 , 44 (1967)
b) W. Kirmse, H.A. Rinkler ; Ann. 7o7 , 57 (1967)
17) Unter anderen :
a) M.L. Halberstadt, J.R. McNesby , JACS 89, 3417 (1967)
b) B.M. Herzog, R.W. Carr, J. Phys. Chem. 71, 2688 (1967)
c) T.W. Eder, R.W. Carr, J. Phys. Chem. 73, 2o74 (1968)
d) D.C. Montague, F.S. Rowland, J. Phys. Chem. 72, 37o5 (1968)
e) S. Kryzanowski, R.J. Cvetanovic ; Can. J. Chem. 45, 665 (1967)
18) C.D. Gutsche, J.W. Baum ; JACS 9o, 5862 (1968)
19) H. Nozaki, M. Nakano, K. Kondo ; TH 22, 477 (1966)
2o) R.S. Ward in : The Chemistry of Ketenes, Allenes , and Related Compounds, Part 1, (Ed. S. Patai), John Wiley , New York 198o
21) P. Blake in : The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds, Part 1, (Ed. S. Patai), John Wiley, New York 198o
22) M.S. Newman, A. Arkell, T. Fukunaga; JACS 82, 2498 (196o)
23) J.D. Wuest, A.M. Madonik, D.C. Gordon ; JOC 42 , 2111 (1977)
24) K. Bernhauer, R. Forster ; J. Prakt. Chem. 147, 199 (1936)
25) J. Ehrenfreund, M.P. Zink, H.R. Wolf ; Helv. Chim. Acta 57, 1o98 (1974)
26) J.H.P. Utley, G.B. Yates ; JCS PT II 1978 , 395
27) R.P. Linstead, B.R. Shephard, B.C.L. Weedon ; JCS 1952, 3624
28) H.D. Hartzler in : Carbenes, Vol. II , (Ed. R.A. Moss, M. Jones) , John Wiley, New York 1975
29) R.D. Streeper, P.D. Gardner ; THL 1973 , 767
3o) D.F. Eaton, R.G. Bergman, G.S. Hammond ; JACS 94, 1351 (1972)
31) G.L. Closs, L.E. Closs, W.A. Böll ; JACS 85, 3796 (1963)
32) P.B.D. de la Mare in : Molecular Rearrangements, Vol. I, (Ed. Paul de Mayo) , John Wiley, New York 1963

33) W. Kirmse, H. Urbach ; Chem. Ber. 1o5, 84o (1972)

34)a) T.W. Bentley, F.L. Schadt, P.v.R. Schleyer ; JACS 94, 992 (1972)

b) dieselben, THL 1974, 2335

c) D.J. Raber, M.D. Dukes, J. Gregory ; THL 1974, 667

35) B. Wladislaw, H. Viertler ; Chem. Ind. (London) 1965, 39

36) S.D. Ross, M. Finkelstein, E.J. Rudd, Anodic Oxidation , Academic Press, New York 1975, Ch. 12

37) B. Shive, J. Horeczy, G. Wash, H.L. Lochte, JACS 64, 385 (1942)

38) Y-Heng Suen, H.B. Kagan ; Bull. Soc. Chim. Fr. 197o, 3552

39) R.O. Hutchins, C.A. Milewski, B.E. Manganoff ; JACS 95, 3662 (1973)

4o) M. Jones, S.D. Reich ; JACS 89, 3935 (1967)

41) A.P. Krapcho, R. Donn ; JOC 3o, 641 (1965)

42) L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz, C.F. Seidel ; Helv. Chim. Acta 34, 265 (1951)

43) M. de Botton, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2466

44) M. Mousseron-Canet, J.C. Mani ; Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3285

45) M. de Botton ; Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2212

46) Die hier durchgeführte Reaktion ist ein sonst in der Literatur[47] praktisch nicht bekanntes Beispiel einer β-Methylierung eines α,β-ungesättigten Aldehyds mit Me_2CuLi .

47) G.H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972)

48) Y.R. Naves ; Helv. Chim. Acta 47, 1833 (1964)

49) H.R. Vogt, H. Schinz ; Helv. Chim. Acta 37, 2196 (1954)

5o) H.J. Schneider, W. Freitag ; Chem. Ber. 112, 16 (1979)

51) M.M. Claudon, J.J. Delpuech, A. Lapique, D. Nicole ; TH 34, 95 (1978)

52) R. Hamilton, T.R.B. Mitchell, J.J. Rooney, M.A. McKervey ; JCS CC 1979, 731

53) W.H. Saunders, A.F. Cockerill ; Mechanisms of Elimination Reactions, John Wiley, New York 1973

54) E. Baggiolini, H.P. Hamlow, K. Schaffner ; JACS 92, 49o6 (197o)

55) U. Steiner, B. Willhalm ; Helv. Chim. Acta 35, 1752 (1952)
56) S.F. Birch, T.V. Cullum, R.A. Dean, D.G. Redford ; TH 7, 311 (1959)
57) H.R. Vogt, H. Schinz, Helv. Chim. Acta 37, 1779 (1954)
58) J.T. Keating, P.S. Skell in : Carbonium Ions, Vol. II, (Ed. G. A. Olah, P.v.R. Schleyer), John Wiley, New York 197o
59) C.D. McLean, S. Middleton ; Aust. J. Chem. 31, 2659 (1978)
6o) Siehe dazu die Synthese von 52 aus 51 (8.4.2.) .
61) L.L. Rodina, V.V. Bulusheva, I.K. Korobitsyna ; J. Org. Chem. USSR 1o, 1948 (1974)
Russ. Originalstelle : Dieselben, Zh. Org. Khim. 1o, 1937 (1974)
62) S. Beckmann, H. Geiger ; Chem. Ber. 94, 48 (1961)
63) W. Kirmse, G. Arend ; Chem. Ber. 1o5, 2738 (1972)
64) C. Favre ; Compt. Rend. 119, 284 (1894)
65) M. de Botton ; Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2472
66)a) E.J. Corey, R.A.E. Winter ; JACS 85, 2677 (1963)
b) E.J. Corey, F.A. Carey, R.A.E. Winter; JACS 87, 934 (1965)
67) R. Okazaki, K. Inoue, N. Inamoto ; THL 1979, 3673
68) H.C. Brown, J.H. Kawakami ; JACS 92, 199o (197o)
69)a) P.D. Bartlett, L.H. Knox ; JACS 61, 3189 (1939)
b) E. Wedekind, D. Schenk, R. Stüsser; Chem. Ber. 56, 633 (1923)
7o) J.A. Bergson, R.G. Bergman, JACS 89, 2569 (1967)
71) P.K. Freeman, D.E. George, V.N.M. Rao ; JOC 29, 1682 (1964)
72) C.E. Dykstra, H.F. Schaefer in : The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds, Part 1, (Ed. S. Patai), John Wiley, New York 198o
73) A.C. Hopkinson, JCS PT II 1973, 795
74) C.E. Dykstra, H.F. Schaefer; JACS 98, 2689 (1976)
75) X. Creary ; JOC 44, 3938 (1979)
76) D.E. Applequist, L. Kaplan ; JACS 87 , 2194 (1965)
77) T. Koenig in : Free Radicals, (Ed. J. Kochi) , Vol. I , John Wiley , New York 1973
78) R. Gleiter, R. Hoffmann ; JACS 9o, 5457 (1968)
79) A. Mondon, G. Teege ; Chem. Ber. 91, 1o14 (1958)

8o) H. Kappeler, H. Grütter, H. Schinz ; Helv. Chim. Acta 36, 1862 (1953)

81) Autorenkollektiv, Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972 , S. 6oo

82) P.A. Stadler, P. Oberhänsli ; Helv. Chim. Acta 42, 2597 (1959)

83) R. Buchecker, C.H. Engster ; Helv. Chim. Acta 56, 2563 (1973)

84) R. Buchecker, R. Egli, H. Regel-Wild, C. Tscharner, C.H. Engster, J. Uhde, G. Ohloff ; Helv. Chim. Acta 56, 2548 (1973)

85) A.A. Millard, M.W. Rathke ; JOC 43, 1834 (1978)

86) Lit. 81, S.549

87) W.v.E. Doering, W.R. Roth ; TH 19, 715 (1963)

88) A. Sevin, J.M. Cense ; Bull. Soc. Chim. Fr. 1974 , 963

89) G. Lardelli, O. Jeger ; Helv. Chim. Acta 32, 1817 (1949)

9o) H.C. Brown, M.-H. Rei ; JACS 91, 5646 (1969)

91) S. Beckmann, R. Mezger ; Chem. Ber. 98, 2738 (1956)

92) K. Lanfermann, Dissertation, Bochum 1979

93) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon ; Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden , Springer Verlag, Berlin 1976 , S. H 19o

94) Das kleine Zitat aus "Alice's Adventures in Wonderland" von Lewis Carroll entnahm ich dem Buch "Molecular Rearrangements" (Ed. Paul de Mayo) .
Roberts' Axiom lautet : " Only errors exist".
Es stammt wie "Berman's Corollary to Roberts' Axiom" aus dem Buch "Murphy's Law Book Two" von Arthur Bloch.

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf danke ich für die Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen.

Herrn Dr. D. Müller und Herrn Dr. W. Dietrich sowie ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme von Massen- bzw. NMR - Spektren.

Den Herren Prof. Dr. H. Hemetsberger, Dr. D. Tartler und Dr. U. H. Brinker danke ich für anregende Diskussionen.

Für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen in dieser Arbeit danke ich Frau U. Anlauf .

L E B E N S L A U F

Name	:	Walter Spaleck
Geboren	:	21.03.1953 in Bocholt
Eltern	:	Siegfried und Annemarie Spaleck
Familienstand	:	ledig
Schulausbildung:		April 1959 - April 1963 Bodelschwingh-Schule in Bocholt
		April 1963 - Juni 1971 St.-Georg-Gymnasium in Bocholt
		26.03.1971 Abitur
Studium	:	Beginn: November 1971
		Vordiplom: 1.4.1974
		Diplom: 20.9.1977
		Wiss. Assistent (m.d.V.b.) seit 1.8.1979

SCHADEL GmbH BRD 8600 Bamberg Tel.: 0951/58461 u. 54414